UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. Sc45 v.6
Accession no. 34,411

The gift of
Prof. A. B. Aubert

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. Abegg-Breslau, Prof. Dr. E. Bamberger-Zürich, Dr. Benedikt-Elberfeld, Dr. E. Besemfelder-Charlottenburg, Prof. Dr. Bodländer-Braunschweig, Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. Dennstedt-Hamburg, Prof. Donath-Brünn, Prof. Dr. Gattermann-Freiburg i. B., Dr. Grünhut-Wiesbaden, Prof. Dr. Hantzsch-Würzburg, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Dr. W. Herz-Breslau, Prof. Dr. J. H. van 't Hoff-Berlin, Chef-Chemiker Freih. v. Jüptner-Neuberg (Steiermark), Dr. G. Kappeler-Darmstadt, Dr. J. Kappel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. Lunge-Zürich, Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Dr. M. Nuglisch-Breslau, Prof. Dr. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rohde-München, Dr. Max Scholtz-Breslau, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Dr. Vongerichten-Strassburg i. E., Prof. Dr. Cl. Winkler-Freiberg i. Sachs., Prof. Dr. W. Wislicenus-Würzburg u. A.

herausgegeben von **Professor Dr. FELIX B. AHRENS.**

VI. BAND.

MIT 18 ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1901.

LIBRARY
UNIV OF MAINE

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

٢١٦ ١١

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Chemisches auf der Weltausstellung zu Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler, Darmstadt 1

Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Ed. Donath und B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen 39

Ueber anorganische Colloide. Von Dr. Alfred Lottermoser, Privatdozent an der technischen Hochschule in Dresden 161

Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Von Dr. Georg Rohde, Privatdozent an der kgl. techn. Hochschule zu München 241

Die Chemie des Thoriums. Von. Dr. J. Koppel, Berlin 303

Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni, Privatdozent a. d. Universität Bologna. (Deutsch von Dr. E. E. Basch, Wien.) Mit 4 Abbildungen 415

34,411

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/chemischerundche0006prof

Chemisches auf der Weltausstellung zu Paris im Jahre 1900.

Von

Dr. **Gustav Keppeler**-Darmstadt.

Die reizvolle Aufgabe, über das auf der Ausstellung Gesehene, über all die vielfachen Anregungen, die der Betrachtung des Stapelplatzes höchsten Strebens und Könnens der Gegenwart entsprangen, zusammenfassend zu berichten, dürfte auf keinem Gebiet mehr Schwierigkeiten begegnen, als auf dem der Chemie. Die Ausstellungsobjekte anderer Zweige menschlicher Thätigkeit erzählen dem Schauenden viel mehr von ihrem Werdegang und zeigen sich häufig in ihrer zukünftigen Verwendung, ja manche sind sogar ausschliesslich dazu geschaffen, vom grossen Publikum beurteilt zu werden. In der chemischen Abteilung reiht sich Standgefäss an Standgefäss, dort sieht man ein feines Pulver, hier einen immensen Krystall, unzählige Farbstoffe suchen einander in Pracht und Feuer zu übertreffen; neben der blinkenden Flüssigkeit steht die pechschwarze Kohle, die stählerne Flasche hat einen glänzenden Metallblock zum Nachbar und der giftige Fingerhut führt inmitten zahlloser Glasfläschchen ein beschauliches Dasein. So bietet sich dem Beschauer die Ausstellung chemischer Produkte dar; dem Laien ist sie wie eine Sammlung wunderbarer Dokumente, geschrieben in fremder Sprache, unfassbar für sein Verständnis; der Eingeweihte aber versteht, was diese stummen Zeugen erzählen von einer blühenden Industrie, die Tausende und aber Tausende fleissiger Hände beschäftigt, die aus kaum beachteten Dingen Werte schafft, welche unserem ganzen Volke, ja der gesamten menschlichen Gesellschaft zu gute kommen, die aus dem tiefen Schoss der Erde die Kohle hervorholt,

und dem Menschen dafür das Licht gibt, das ihm die Nacht zum Tage macht, die aus derselben Kohle Farbstoffe in einer Mannigfaltigkeit herstellt, welche die Gaben der Natur selbst da übertrifft, wo diese am verschwenderischsten zu sein scheint.

Aber auch der Sachverständige steht da und dort vor einem Rätsel. Wenn er auch all die ausgestellten Dinge kennt und ihren inneren Zusammenhang sich zurecht zu legen versteht, so gibt es doch oft verschiedene Wege, die zu ein und demselben Präparat führen und weder genaues Betrachten noch eine chemische Untersuchung können Aufschluss über Verfahren und Arbeitsweise geben, mit Hilfe deren die Substanz erzeugt ist. Da und dort fehlen die Kenntnisse über die Grundlagen der Industriezweige eines Landes, bald auch steht man den volkswirtschaftlichen Verhältnissen fremder Länder zu ferne, um hier einen schleppenden Geschäftsgang, dort ein mächtiges Emporblühen zu erklären. Eine ganze Reihe von Fragen drängen sich dem Berichterstatter auf, deren Beantwortung nur auf Grund eines genauen Studiums der Industrie fremder Länder, besonders des ausstellenden Landes, möglich wäre, und so kann ein Bericht, der beinahe ausschliesslich nur das auf der Ausstellung Gebotene berücksichtigt, nie und nimmer Anspruch auf Vollständigkeit machen, ganz abgesehen davon, dass auch bei einer solchen Begrenzung die Umstände bald ein unbeabsichtigtes Uebersehen, bald bewusste Beschränkung veranlassen. In diesem Sinne möchte der vorliegende Vortrag über die Ausstellung berichten, denen, die nicht in Paris waren, vom Gesehenen erzählen, und die Gedanken wiederholen, die den Schauenden bei der Betrachtung bewegten. Denen, die dort waren, möchte er eine Erinnerung sein an die Zeit, wo sie auf dem Marsfeld wanderten, die Wunder chemischer Technik zu schauen.

Der Umstand, dass die Feier der Jahrhundertwende die Veranlassung zu der diesjährigen Ausstellung gab, hatte ihr den Stempel seltener Bedeutung aufgedrückt und zwar in doppeltem Sinne. Einerseits fordert die Beendigung eines so grossen Abschnittes unserer Zeitrechnung geradezu heraus, den gegenwärtigen Stand menschlichen Könnens und Wissens zu sichten; gleichsam als wollte man der eilig dahinrollenden Zeit in die Speichen fallen und die immer rascher werdende Entwickelung einen Augenblick aufhalten, um in Ruhe das Erreichte zu beschauen und neue Kräfte und neue Anregungen zu sammeln, auf dass die Thaten des kommenden Jahrhunderts dieses ebenbürdig an die Seite des vergangenen stellen. Aber nicht allein dem Gegenwärtigen war die Ausstellung geweiht, auch die Vergangenheit

kam zum Wort. Man wollte auch zeigen, auf welchem Wege wir auf die Höhe gelangt sind, von der uns nun ein so umfassender Rückblick möglich ist und hatte in der Bethätigung dieses Gedankens den einzelnen Abteilungen jeweils eine „retrospektive" Ausstellung beigegeben. Auf dem Gebiete der Chemie musste eine solche Centenarausstellung besonders interessant ausfallen. Ist doch die chemische Wissenschaft im grossen und ganzen eine Schöpfung unseres Jahrhunderts, und gerade von Frankreich gingen die befruchtenden Ideen aus, auf denen die Grundlagen unserer heutigen Wissenschaft fussen. Zwar hatten vordem die Alchimisten und ihre Nachfolger eine Menge Thatsachenmaterial zu Tage gefördert, aber der leitende Gesichtspunkt, der alles verband und Licht in den systemlosen Wirrwarr brachte, fehlte vollkommen. Antoine-Laurent Lavoisier war es vergönnt, den Schleier zu lüften, der bislang das Gesetz verborgen hielt, nach dem sich die Wandlungen des Stoffes vollziehen, das Gesetz von der Erhaltung der Materie. Er gab der Chemie ihr wesentlichstes Instrument, die Wage, deren Anwendung unsere Anschauungen von Molekül und Atom auf dem Fusse gefolgt sind und diese Anschauungen sind und werden bis in die fernsten Zeiten das felsenfeste Fundament bleiben, auf dem die Forscher der Zukunft das herrliche Gebäude chemischer Wissenschaft weiterbauen. Gerade diese Wage, das einfache Instrument, dessen Einführung in die Chemie von so grosser Tragweite war, eine Wage Lavoisiers findet sich hier in der Exposition rétrospective ausgestellt. Auch den herrlichen Arbeiten Lavoisiers, die die Identität der Erscheinungen der Verbrennung und der Oxydation bewiesen, ist ein Denkmal gesetzt: Ein Apparat zur Synthese des Wassers von Lavoisier selbst zusammengestellt. Als dann die Anschauungen Lavoisiers zum Siege durchgedrungen waren und zur emsigen Durchforschung der quantitativen Verhältnisse in der Chemie anregten, da wurde auch die Synthese des Wassers im grossen Massstabe wiederholt und pietätvoll bewahrt man die Flasche auf, die das Resultat des grossen Versuchs von Fourcroy, Séguin und Vauquelin enthält. 185 Stunden dauerte der Versuch, so erzählt uns die Aufschrift, 515,36 l Wasserstoff und 267,30 l Sauerstoff wurden verbrannt, um die 384,82 g Wasser zu erhalten, die nun in gut verschlossener Flasche paradieren, ein Denkmal der ausdauernden Experimentierkunst ihrer Erzeuger. Auch ein Bild Lavoisiers, Handschriften und Veröffentlichungen, kleinere Apparate, die er in Gebrauch hatte, finden sich in dem Schrank, der seinem Andenken geweiht ist. Von seinem Ende möchte man schweigen. Aber der Um-

stand, dass das Werk, in dem Lavoisier die Ergebnisse seiner Forschung niedergelegt hat und das ebenfalls ausgestellt ist, der Umstand, dass die „Opuscules physiques et chimiques" schon 1772 gedruckt waren, jedoch erst 1801 erschienen, ruft unwiderstehlich die Erinnerung in uns hervor, dass der Mann, der die moderne Chemie geschaffen, mit den rohen Worten „nous n'avons plus besoin de savants" der Guillotine überantwortet wurde. War das die Brüderlichkeit, die die Revolution auf ihre Fahnen geschrieben hatte? Unwillkürlich wandert bei diesen Gedanken unser Auge hinüber, dorthin, wo man mit einem Gefäss seiner Soda Nikolaus Leblancs gedacht, dessen ingeniöse Erfindung von derselben Tragweite für die Entwickelung der industriellen Chemie war, wie die Lavoisiers für die reine Chemie. Auch an ihm hat die Revolution gesündigt. Ursprünglich Arzt des Herzogs von Orleans, hatte er in jahrelanger Arbeit die Aufgabe gelöst, aus dem Salz des Meeres Soda herzustellen. Mit Hilfe des Herzogs hatte er dann eine Fabrik gegründet, die eine für die damalige Zeit beachtenswerte Leistungsfähigkeit (ca. 300 kg pro Tag) an den Tag legte. Da kam der Sturm der Revolution, die Fabrik wurde konfisziert. Wie sich die Hochflut der Schreckensherrschaft gelegt hatte und Leblanc seine Fabrik zurückerhielt, da war er verarmt, der Mittel entblösst, um einen geregelten Betrieb wieder einrichten zu können. Er starb im Armenhaus durch Selbstmord, nichts hinterlassend als seine grosse Erfindung, die in späteren Jahren vielen zu einer Quelle ungeahnten Reichtums werden sollte!

Kehren wir wieder zu unseren Ausstellungsschränken zurück, da sehen wir die eiserne Röhre, mit der Gay-Lussac und Thenard zuerst in grösserer Menge Kalium hergestellt haben. Das Modell eines Gay-Lussac-Turmes gibt uns Zeugnis davon, dass dieser verdiente Forscher schon 1827 die Absorption der Salpetergase durch Schwefelsäure empfahl. Jedoch erst viele Jahre später wurde diese Anregung befolgt und allgemein im Grossbetrieb eingeführt. Die Arbeiten von Courtois über die Gewinnung von Jod aus Salpeterlaugen finden hier Platz, ebenso wie das erste Brom aus dem Nachlass des Entdeckers Balard ausgestellt ist. Da steht der Name Chevreul mit margarinsaurem und stearinsaurem Kali vertreten und erinnert uns daran, wie früh schon und mit welchem Erfolge sich die Chemie an die Aufgabe heranwagte, das Wesen der Körper zu ergründen, die der Lebensprozess von Tieren und Pflanzen zu Tage fördert. Wie häufig bei grossen Erfindungen in der Chemie, so bedeutete auch die Aufklärung der Konstitution der natürlichen Fette durch Chevreul nicht

allein für die reine Wissenschaft einen energischen Schritt vorwärts, sondern wurde auch zur Grundlage der bislang empirisch arbeitenden Industrie der Seifen und Kerzen, die infolgedessen einen bedeutenden Fortschritt zu verzeichnen hatte. Von der folgenden Zeit weiss die Jahrhundertsausstellung wenig zu erzählen. Wir treten in die Mitte des Jahrhunderts, da sehen wir einen ganzen Schrank den vielseitigen Arbeiten St. Cl. Devilles gewidmet. Mittlerweile sind die Arbeitsweisen vervollkommnet, man will durch Intensitätssteigerung der zur Verwendung kommenden Energieart der Wissenschaft neue Wege zeigen. Und mit welch herrlichem Erfolg! Die ausgestellten Apparate zeigen, dass Deville in der Lage war, für die damalige Zeit enorme Hitzegrade zu erzeugen, deren Frucht die erste Erkenntnis der „Dissociationserscheinung" war, jener Erscheinung, die berufen war, unsere Anschauungen über den Zustand gasförmiger und gelöster Systeme von Grund aus zu verändern. Auch auf anderen Gebieten hat Deville Neues zu Tage gefördert: Historische Präparate von Silicium und Aluminium geben davon Zeugnis und es sei nicht versäumt, zu bemerken, dass die Devillesche Methode der Aluminiumgewinnung nicht nur die erste technisch angewandte war, sondern sich auch bis Ende der 80er Jahre vereinzelt im Betrieb erhielt, bis sie eben der Konkurrenz des überlegenen Héroultschen Verfahrens erlag.

Während so in dem uns vorgeführten Zeitabschnitt die bekannten Reaktionen Aufklärung erfuhren, neue Reaktionen und neue Körper, besonders Elemente, aufgefunden wurden, hatte gleichzeitig die von Lavoisier eingeleitete quantitative Durchforschung des Stoffes ein Zahlenmaterial hervorgebracht, das die kühne Idee vom „Urelement" reifen liess. Diese herrliche Hypothese, die die gesetzmässige Verschiedenheit der Elemente in wunderbarer Durchsichtigkeit zu erleuchten im stande zu sein schien, diese Hypothese zu prüfen, unternahm Stas seine denkwürdigen Atomgewichtsbestimmungen, die eine That unübertroffener Exaktheit darstellen. Schon allein der ausgestellte Gewichtssatz, der zu diesen Untersuchungen diente und dessen Gewichtsstücke aus Quarz angefertigt sind, zeigt die seltenpeinliche Sorgfalt, die er auf die genannten Arbeiten verwandte. Auf demselben Gebiete und zum Teil sogar im Verein mit Stas beschäftigte sich Dumas. Sein Apparat zur Dampfdichtebestimmung hat ebenfalls Aufstellung gefunden, während seiner übrigen Arbeiten, unter denen die über die Substitution der Kohlenwasserstoffe von hervorragendstem Werte sind und für die ihm die organische Chemie so

grossen Dank schuldet, durch Ausstellung seiner zahlreichen Veröffentlichungen gedacht wird.

Mehr und mehr nähern wir uns der Gegenwart, mehr und mehr begegnen uns Namen, die wir zum Teil unter den Mitarbeitenden zu begrüssen uns glücklich schätzen können. Der Schwerpunkt chemischer Forschung hat sich im Lauf der Jahre nach den Gebieten der organischen Chemie hin verschoben und dementsprechend ist das Bild der historischen Ausstellung verändert: Lauths Farben, Jungfleischs Arbeiten über Benzol, Grimaux' Studien über Alkaloide und Phenole und nicht zu vergessen Berthelots vielseitigen Untersuchungen sind nunmehr die Ausstellungsobjekte gewidmet. Unter den letzteren sei besonders die Alkoholsynthese genannt, auf die so grosse Hoffnungen gesetzt wurden und die in den ersten Tagen des technischen Calciumcarbids an die Erzeugung von „Mineralspiritus" zu denken veranlasste. Jedoch die Ausbeuten sind so gering und die technische Durchführung ist so teuer, dass eine industrielle Verwertung der Synthese zunächst undenkbar ist[1]). Damit haben wir bereits ein Gebiet berührt, das durch Moissan so energische Förderung erfuhr und die ausgestellten Präparate zeugen davon, wie nutzbringend er das nahezu von ihm selbst geschaffene Gebiet beackert hat. Eine grosse Anzahl von Carbiden, unter denen sich das Aluminiumcarbid durch seine Schönheit besonders auszeichnet, und sein künstlicher Diamant haben Aufstellung gefunden. Seinen umfassenden Arbeiten über das Fluor ist durch Ausstellung des Apparates zur Fluorerzeugung ein Denkmal gesetzt. So hoch nun jedermann die hervorragenden Verdienste Moissans einschätzt, so drängt sich einem gerade bei ihm der Gedanke auf, dass die Franzosen leicht zu übermässigem Personalkultus geneigt seien. Nicht weniger als 4mal (wenn nicht öfters) prangt der eben genannte Fluorapparat in der Ausstellung, und wo nur irgend ein Zusammenhang mit dem elektrischen Ofen ist, da werden Herr Moissan und seine Erfindungen genannt. Die Fluorapparate sind fast durchweg aus Platin und insofern sehr teure Ausstellungsobjekte. Nachdem sich aber in den Händen Moissans auch Kupfer als verwendbar erwiesen hat, ist der Gebrauch der Platinapparate überflüssig geworden, wovon ein ausgestellter Kupferapparat Zeugnis ablegt

Noch ist eines Gegenstandes in der historischen Ausstellung zu gedenken: 3 Pasteursche Kölbchen mit sterilisierter Flüssigkeit. Zwei davon sind noch zugeschmolzen und der Inhalt ist unverändert

[1]) Elektrochem. Zeitschrift 1895, p. 32. Diese Vorträge 1896, 23.

erhalten. Das dritte ist wieder geöffnet, und deutlicher Schimmelansatz auf der Flüssigkeit zeigt, dass auch die kapillare Spitze den Pilzkeimen den Durchgang gestattet. Es ist bedauerlich, dass sich hier nicht mehr von Pasteur findet, jedoch wird man entschädigt durch die Ausstellung, die das Pasteur-Institut in der Abteilung für Hygiene veranstaltet hat. Erst dort bekommt man die richtige Vorstellung von dem gewaltigen Lebenswerk des grossen Forschers. Selten war es einem Menschen so wie Pasteur vergönnt, nicht nur die Grundlage einer neuen Wissenschaftsrichtung zu schaffen, sondern auch noch deren Aufbau voll und ganz zu bewerkstelligen. Davon gibt die Ausstellung des Pasteur-Instituts ein beredtes Zeugnis. Wir finden den ersten Sterilisationsapparat und die erste Einrichtung für Hefereinzucht[1]), die jetzt so umfassende Anwendung im Brennerei- und Brauereigewerbe findet. Die Arbeiten über Krankheitserscheinungen von Wein und Bier werden durch entsprechende Schaustücke gekennzeichnet, wie auch in gleicher Weise die Untersuchungen über die Krankheiten der Seidenraupen Erwähnung finden. Dass im Geiste Pasteurs emsig weitergearbeitet wird, zeigen die grossen Wandgestelle, auf denen Dutzende von Reinkulturen aller möglichen Mikroorganismen stehen. Besonders möchten wir hervorheben die Reinkulturen der Krankheitserreger von Diphtherie, Tuberkulose, Typhus und Cholera. Liegen die genannten Untersuchungen Pasteurs mehr auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physiologie, so sind seine Arbeiten über die optische Aktivität der Weinsäure für die Chemie von der hervorragendsten Bedeutung, da in ihnen die Entwickelung der Stereochemie wurzelt, die in der Folge so herrliche Früchte tragen sollte. Es sind auch noch Originalpräparate von rechts- und linksweinsaurem Natron und Ammoniak und Modelle enantiomorpher Krystalle erhalten und haben am erwähnten Ort Aufstellung gefunden.

Damit hätten wir in grossen Zügen geschildert, was in der historischen Ausstellung von französischer Seite chemisch Interessantes geboten wurde. Man wird sich aber der Empfindung nicht erwehren können, dass diese Ausstellung als versinnbildlichte Geschichte der Chemie in Frankreich äusserst lückenhaft war. Dadurch, dass das persönliche, wenn ich so sagen darf, pietätvolle Moment in den Vordergrund gestellt wurde, war zugleich der Vollständigkeit eine Grenze gesetzt. Die historische Ausstellung, die von der deutschen chemischen Gesellschaft veranstaltet wurde, hatte einen anderen

[1]) Diese Vorträge 1896, 404.

Weg eingeschlagen. Es war von der Aufstellung von Apparaten vollständig Abstand genommen und persönliche Erinnerung nur in zweiter Linie berücksichtigt. Der Anteil, den die deutsche Forschung an der Entwickelung der Chemie hat, war nur durch Präparate, in weitestem Sinne des Worts, zum Ausdruck gebracht. Diese waren in vollkommen gleichartigen Gläsern aufgestellt, gerade wie die Linie, die eine Marschroute auf einer Karte verzeichnet, in gleicher Stärke dahinzieht und ein beschleunigtes Marschtempo nicht erkennen lässt. Der Inhalt der Gläser war durch eine einfache Aufschrift gekennzeichnet, die Namen, Erfinder und Zeit der Erfindung nannte. Alle Substanzen hier aufzuführen, würde zu weit führen. Es sei aber betont, dass die deutsche historische Ausstellung sich besonders dadurch auszeichnete, dass sie die Erfindungen, die, da sie enormen Kulturwert besitzen und seiner Zeit als epochemachend gepriesen wurden, nunmehr Gemeingut der Völker und selbstverständliches Besitztum der menschlichen Gesellschaft geworden sind, als Errungenschaften deutschen Geistes hervorhebt. In dieser Beziehung sind zu nennen: Phosphorstreichhölzer (Kammerer 1832, Moldenhauer 1833), Chlorathölzer mit Phosphorreibfläche (R. Böttger 1848), künstliches Mineralwasser (Struve 1829), flüssige Kohlensäure (Kuhnheim und Raydt 1883), Wasserglas (Fuchs 1825), Aluminium (Wöhler 1827), künstliches Ultramarinblau (Gmelin 1828), Ammoniumsulfat, Chilisalpeter, Superphosphat als Düngemittel (J. v. Liebig 1840), Thomasschlacke gemahlen (G. Hoyermann 1885) u. s. w. Dass in noch höherem Masse die Erfindungen betont wurden, die zwar nicht so direkt ins alltägliche Leben eingreifen, aber für die Industrie von höherer Bedeutung sind, ist wohl kaum hervorzuheben, aber sie alle hier erwähnen, hiesse den ganzen Katalog dieser Abteilung mit seinen 222 Nummern abdrucken, um deren Zusammenstellung sich H. Wichelhaus hervorragende Verdienste erworben hat. Jener Katalog an sich schon hat einen bleibenden Wert, insofern er eine Zeittafel bildet, die jede That der deutschen chemischen Forschung notiert. Vollständig die Geschichte der Chemie in Deutschland zu schildern, gelingt aber auch dieser Ausstellung nicht, denn „Theorieen sind nicht durch Schaustücke wiederzugeben", wie Wichelhaus in seinem Begleitwort[1]) so treffend sagt. Auch der Umstand, dass auf die Ausstellung von Apparaten Verzicht geleistet wurde, hat die Gestaltung des Bildes beengt, aber in dem Rahmen betrachtet, den sich der Vorstand der deutschen

[1]) Chem. Industrie 1900 Nr. 9.

chemischen Gesellschaft gesetzt hatte, trägt seine Ausstellung in vollkommener Weise zur Veranschaulichung der Geschichte der Chemie bei.

So hätten wir an der Hand der Ausstellungsobjekte Bilder aus dem Werdegang der chemischen Wissenschaft an uns vorüberziehen lassen. Wir sind bei der Gegenwart angelangt und diese Gegenwart, so wie sie sich auf der Weltausstellung präsentierte, zu schildern, ist unsere fernere Aufgabe. Wie die reine Wissenschaft in der retrospektiven Abteilung zu ihrem Recht gekommen, so fanden im übrigen beinahe nur Produkte der chemischen Industrie Aufstellung. Freilich wird damit zugleich der Zustand der Wissenschaft beleuchtet, auf die sich jene Industrie stützt, denn eng verkettet sind die Schicksale von reiner und angewandter Chemie und kaum vollzieht sich eine Bewegung ausschliesslich auf dem einen der beiden Gebiete!

Die Grundlage einer jeden Industrie bieten die Heizstoffe, und so sei es gestattet, ihre Betrachtung voranzustellen. Gerade in unserem Jahrhundert, das sich durch das Bestreben auszeichnet, mehr und mehr vom Handwerk zum Grossbetrieb überzugehen, die Arbeit des Menschen durch die der Maschine zu ersetzen, haben die Heizstoffe und unter ihnen ganz besonders die Kohlen eine überaus grosse Bedeutung erlangt. Während vor der Mitte des Jahrhunderts allenthalben nur eine minimale Kohlenförderung stattfand, war diese z. B. in Deutschland 1850 auf 5 Millionen Tonnen, 1870 schon auf rund 70 Millionen Tonnen gestiegen und beträgt jetzt nahezu 100 Millionen Tonnen. Wenn nun auch der Kohlenvorrat eines Landes nicht die alleinige Ursache für eine rasche Entwickelung einer Industrie ist, so darf man doch wohl bei richtiger Verwertung in der jeweiligen Höhe der Kohlenförderung einen vertrauenswerten Prüfstein für die Blüte der Industrieen eines Landes sehen. In dieser Beziehung dürfte es von Interesse sein, die gegenwärtige Höhe der Kohlenproduktion hier anzugeben: Grossbritannien 205, Vereinigte Staaten von Amerika 190, Deutschland 96, Frankreich 32 und Belgien 22 Millionen Tonnen.

Während auf Grossbritannien, die Vereinigten Staaten und Deutschland 80 % der Weltproduktion kommen, decken Frankreich und Belgien zusammen nur 9 %. Die Beantwortung der Frage, inwieweit die geringe Förderung in Frankreich mit der Mächtigkeit seiner Kohlenflöze zusammenhängt, ist schwierig, für die Beurteilung der Industrie ist noch in Betracht zu ziehen, dass Frankreich aus England nahezu 5 000 000 Tonnen, aus Belgien 3 000 000 Tonnen, aus Deutschland 15 000 000 Tonnen einführt und ausserdem mit Wasserkräften

noch gesegnet ist, die nach Hunderttausenden von Pferdekräften zählen.

Die Verteilung der französischen Kohlenförderung auf die einzelnen Becken ist folgende:

Nord und Pas de Calais	19 287 000
Loire	3 912 000
Bourgogne und Nivernais (Le Creusot, Blanzy, Decix etc.)	2 341 000
Gard	1 974 000
Tarn und l'Aveyron (Aubin, Carmaux, Albi etc.)	1 781 000
Bourbonnais (Commentry)	1 123 000
L'Aveyron (Brassac, Champagnac etc.)	464 000
Tyère, Hérault, Creuse, Corrève, Basse-Loire, Haute-Saône	944 000
Insgesamt	31 826 000 Tonnen.

Auch Braunkohlen finden sich in Frankreich und zwar beträgt die Jahresförderung ca. 530 000 Tonnen.

Trotz der enormen Kohlenförderung, die wir oben in Zahlen zu fixieren suchten, trotzdem alle natürlichen Brennstoffe in ausgiebiger Weise zur Krafterzeugung herangezogen werden, trotzdem man Wasserkräfte, wo sie sich finden, in den Dienst industrieller Bethätigung zu stellen sucht und den Nutzeffekt der Wassermotoren bedeutend gesteigert hat, ist durch die rasche Entwickelung der Industrie in den massgebenden Ländern, besonders in England und Deutschland, eine Kohlenknappheit eingetreten, die es uns zur Pflicht macht, die Kohle in jeder Beziehung auszunützen. Auf der anderen Seite hat sich auch in den Haushaltungen die Kohle mehr und mehr als Brennstoff eingeführt, während gleichzeitig die Bevölkerungsdichte, besonders in den Industriebezirken, gewachsen ist. Die Folge all dieser Umstände ist die „Russplage", die durch die unvollständige Verbrennung in all den hauswirtschaftlichen und industriellen Feuerungen hervorgebracht wird und in den Industriezentren zur Quelle fortgesetzter Belästigungen geworden ist. So gehen hier die wirtschaftlichen und hygienischen Interessen Hand in Hand und machen eine rationelle Verwertung unseres Kohlenreichtums doppelt wichtig.

Die Weltausstellung hatte natürlich für den Betrieb ihrer Maschinen riesige Dampfmengen nötig, und viele Hundert Quadratmeter Heizfläche mussten der Dampferzeugung dienen. Jedoch ist es nicht

Sache der Chemiker, die Systeme der Kessel und ihrer Feuerungen zu beschreiben, um so mehr als sich eine rationelle Verbrennung viel mehr durch einen aufmerksamen und tüchtigen Heizer als durch eine komplizierte Konstruktion erzielen lässt. Aber über die Art, wie der Verbrennungsprozess in Paris geleitet und kontrolliert wurde, ist es wohl erlaubt, ein Wort zu sagen. Leider kann dies keine Lobpreisung enthalten, denn die Riesenschlote, die an Höhe mit dem Eiffelturm wettzueifern schienen, warfen, fortwährend qualmend, solche Mengen von Russ aus, dass man mit dem besten Willen nicht von einer rauchverzehrenden Feuerung sprechen konnte. Freilich muss zur Entschuldigung gesagt werden, dass ein so regelloser Betrieb wie der einer Ausstellung ohne weiteres Schwierigkeiten mit sich bringt. Anerkennend muss in dieser Beziehung erwähnt werden, dass die Seinedampfer Koks brennen, eine Wohlthat, die von den Anwohnern wohl nicht genügend geschätzt wird.

Neben dieser Koksfeuerung, die der Verbrennung eine „Entgasung“ vorausgehen lässt, hat sich besonders in der chemischen Industrie die „Vergasung“ der Kohle als geeignetes Mittel erwiesen, eine sowohl rationelle als hygienische Verbrennung zu erzielen. Die Generatorgasfeuerung war jedoch auf der Ausstellung nur in Modellen im Hinblick auf ihre Verwendung in Leuchtgasfabrikation, Glasfabrikation u. s. w. vorgeführt, wie auch das Halbwassergas (Dowsongas, Mischgas) nicht besonders betont war. Sie haben sich eben schon im grossen und ganzen ihr Anwendungsgebiet erobert. Etwas anderes ist das Wassergas. Dieses Gas, das bekanntlich durch Verbrennung von glühender Kohle in Wasserdampf entsteht, hat sich zum Teil schon weite Gebiete erobert, hat aber noch lange nicht den Höhepunkt der Entwickelung erreicht. In Amerika, dem die billige Petroleumnaphtha zur Verfügung steht, wird zu Beleuchtungszwecken fast ausschliesslich Wassergas erzeugt, das mit jenen Petroleumrückständen carburiert wird. In England und Deutschland hat die Einführung des Auerlichts eine erneute Steigerung des Gaskonsums herbeigeführt, dem die Fabriken mit ihren jetzigen Einrichtungen und bei dem herrschenden Kohlenmangel nicht folgen können. Man sucht deshalb in dem allerdings an sich nicht leuchtenden Wassergas seine Zuflucht, das man bei viel kleineren Anlagekosten mit weniger Lohnausgaben, mit dem bei der Leuchtgaserzeugung abfallenden Koks betreiben kann, und setzt es in bestimmtem Prozentsatz dem Leuchtgas zu, was um so weniger bedenklich ist, als in dem mehr und mehr in ausschliessliche Verwendung kommenden Auerbrenner nur die Flammentemperatur eine Rolle spielt. Im Hinblick auf den

hohen Kohlenoxydgehalt werden hygienische Bedenken geltend gemacht, die in England zu einer gesetzlichen Beschränkung des Wassergaszusatzes geführt haben, bei uns aber von Fall zu Fall zu überwinden sind. Während in England fast allgemein von der Zumischung Gebrauch gemacht wird, ist man in Deutschland noch nicht sehr häufig zu dieser Massregel übergegangen. Trotz dieser Bedeutung des Wassergases und trotzdem auch gerade in den letzten Jahren verschiedene verbesserte Erzeugungsverfahren (Strache, Dellwick) aufgetaucht sind, kam es auf der Weltausstellung kaum zur Geltung. Nur ein Modell in der russischen Minenabteilung zeigte im Zusammenhang mit einer Petroleumausstellung die Einrichtung eines Apparates, ähnlich dem von Humphreys und Glasgow zur Erzeugung von carburiertem Wassergas. Diese geringe Beteiligung hängt sicher damit zusammen, dass Frankreich fast gar keinen Fortschritt bezüglich der Leuchtgasproduktion zu verzeichnen hat[1]). Ausser der Bedeutung als Zusatz für das Leuchtgas hat Wassergas auch noch hohe technische Wichtigkeit, und in dieser Beziehung hat eine deutsche Firma: Julius Pintsch, Berlin-O. ein interessantes Schaustück ausgestellt. Es ist dies ein grosser, 20 m langer und 1,80 m weiter, cylindrischer Kessel, der aus 13 resp. 20 mm starken flusseisernen Blechen zusammengeschweisst ist und zwar so vollkommen, dass kaum die Naht zu entdecken ist. Solche Kessel dürften für die Fabrikation flüssiger Gase von Bedeutung sein, da das Abfüllen durch das Zwischenschalten eines solchen Receivers sehr erleichtert wird. Ausserdem kommt SO_2 bereits in 10 Tonnen haltenden Kesseln zum Versand. Die Leistungsfähigkeit des Wassergases in dieser Beziehung ist besonders einleuchtend, wenn man die Stärke der Bleche und die Grösse des Objektes in Betracht zieht.

Ganz besonderes Interesse bringt man allseitig der direkten Verwendung der Hochofengichtgase für motorische Zwecke entgegen. Die Zeit, wo man diese Gase frei in die Atmosphäre entweichen liess, liegt schon Jahrzehnte hinter uns, aber die bisher übliche Verbrennung unter dem Dampfkessel ist bei einem so verdünnten Gas nicht sehr ökonomisch. Seit ungefähr 5 Jahren suchte man daher die Gase direkt in Gasmotoren nutzbar zu machen.

Nachdem die Schwierigkeiten bezüglich der Reinigung der Gase und auch bezüglich der Konstruktion der Maschinen überwunden waren, begann auf diesem Gebiete eine Entwickelung, die zunächst mit der

[1]) Journ. f. Gasbel. 1900, 613.

Konstruktion 200pferdiger Gichtgasmotoren einsetzte und sich den Bau möglichst grosser Gasmotoren zur Aufgabe machte. Die Konstruktion von Motoren mit grossem Gasverbrauch ist durch die riesigen Mengen[1]) Gichtgas bedingt, die die blühende Eisenindustrie erzeugt. Das neueste Glied in der Entwickelung auf das gesteckte Ziel hatte uns die Ausstellung vorgeführt in der Gestalt des 600pferdigen eincylindrigen Gichtgasmotors, System Delamare-Debouteville von Cockerill in Seraing (Belgien). E. Meyer hat Versuche mit diesem Motor vorgenommen. Diese ergaben, dass die Verbrennungswärme des Gichtgases zu 22 bis 23% ausgenützt wird. Wenn man bedenkt, dass diese Leistung mehr als das Doppelte von dem ist, was die besten Dampfmaschinen zu leisten vermögen, ja, dass man gar die dreifache Ausnützung der Gichtgase erhält gegenüber einer Verbrennung unter dem Dampfkessel, so wird man begreifen, dass alle Beteiligten emsig an der Verfolgung des Problems weiterarbeiten. Die Thatsache, dass die erste derartige Maschine auf der Ausstellung eine belgische ist, wie auch manche Mitteilung unserer Zeitschriften, könnte den Schein erwecken, als ob Deutschland in dieser Entwickelung zurückgeblieben sei. Dem ist aber nicht so, ja der Vergleich der verschiedenen Versuche scheint zu ergeben, dass die Verwendung von nur einem grossen Cylinder, gegenüber den Motoren mit mehreren kleinen Cylindern, die in Deutschland vorzugsweise gebaut werden, durchaus keinen Vorteil hat[2]).

Mehr jedoch, als mit all diesen auf „Vergasung“ der Kohle beruhenden Verfahren, gelingt es mit Hilfe der „Entgasung“ alle wirtschaftlichen Werte, die die Kohle birgt, uns zu Nutzen zu machen, wobei freilich auch die Kosten der Operationsmethoden ebenfalls eine Steigerung erfahren. Die hauptsächlichsten Industrieen, die sich mit der Entgasung der Kohle befassen, sind die der Leuchtgasfabrikation und der Kokerei. Die Leuchtgasindustrie war auf der Weltausstellung vom chemischen Standpunkt aus gering vertreten. In einem besonderen Pavillon war die Geschichte der Gasfabrikation, ihr heutiger Umfang, ferner die Anwendung des Gases für Heizung und Beleuchtung, vorgeführt. In letzterer Beziehung ist das sogenannte „Kugellicht“ des Crefelder Gasdirektors Salzenberg, eine Art Pressgaslicht, als Neuheit zu erwähnen. Das Gas wird unter erhöhtem Druck in

---

[1]) Auf 1 Tonne erzeugten Eisens kommen 4500 cbm Gas. Deutschland erzeugte 1898 7,4 Millionen Tonnen Roheisen.

[2]) Stahl und Eisen 1900, 1005.

den Auerbrenner geführt, wo es besonders grosse und starke Glühstrümpfe zu erhitzen hat. Entsprechend dem grösseren Gaskonsum wird auch eine grössere Lichtintensität erzielt, die der einer mittleren elektrischen Bogenlampe gleichkommt. Zwei deutsche Fabriken, die Stettiner Chamottefabrik, Aktiengesellschaft, vorm. Didier, Stettin und die Berlin-Anhaltsche Maschinenbau-Aktiengesellschaft Berlin und Dessau haben an einem sehr grossen und schön gearbeiteten Ofenhausmodell ihre Leistungen vorgeführt: Die erste ihre schiefen Retorten in Verbindung mit dem Ofen von Bunte und Schilling, die letztere die Eisenkonstruktionen und maschinellen Einrichtungen zur Beschickung der Retorten, zur Lagerung und Beförderung der Kohlen etc. Im Anschluss an die französische Ausstellung der chemischen Industrie hat die Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz eine ganze Anzahl ihrer Produkte ausgestellt, unter denen besonders einige neue Wäscher beachtenswert sind. Einer dieser letzteren, der „Laveur à cyanure, breveté" trägt bereits dem neuen Buebschen nassen Gasreinigungsverfahren Rechnung. Dieses hat die möglichste Ausnützung des Cyangehaltes des Gases zum Ziel und beruht darauf, dass das ungewaschene also noch ammoniakhaltige Gas mit Eisenvitriol gewaschen wird, der das Cyan als Ammoniumdoppelverbindung zurückhält. Es soll das Gas besser als das bisher allgemein verwendete Eisenoxydhydrat (Lamingsche Masse) von Cyan reinigen und hat namentlich den Vorteil, mit sehr geringen Kosten auf Cyanpräparate verarbeitet werden zu können. Das nasse Gasreinigungsverfahren ist sicher auch berufen, zur Gewinnung des Cyangehaltes der Kokereigase verwendet zu werden. Da die trockene Reinigungsmasse verhältnismässig langsam reagiert, ist der Gasstrom entsprechend zu verlangsamen und es wären für die riesigen Mengen Gas, die die modernen Kokereien zu Tage fördern, entsprechend grosse Reinigungsanlagen nötig, die bei dem geringen Cyangehalt nicht rentieren würden. Es herrscht gegenwärtig für die Zwecke der galvanischen Versilberung und Vergoldung, besonders aber für den Arthur-Forestschen Goldgewinnungsprozess starke Nachfrage nach Cyanpräparaten. Sollte es darum nicht möglich sein, mittels des nassen Reinigungsverfahrens vielleicht in Verbindung mit dem Theisenschen Wäscher[1]) den Cyangehalt der Kokereigase auszunützen und rentabel auf den Markt zu bringen?

Leuchtgasfabrikation und Kokerei sind im wesentlichen auf das

[1]) Stahl und Eisen 1899, 57.

gleiche Verfahren gegründet. Während jene ihr Hauptgewicht auf die Gasausbeute legt, dabei aber alle Nebenprodukte sorgsam ausnützt, ist das Hauptziel der Kokerei die Gewinnung eines möglichst festen Hüttenkoks. Diese Aufgabe hat so sehr das Interesse der Produzenten beherrscht, dass bis in die jüngste Zeit hinein die Gewinnung der Nebenprodukte eine Seltenheit war. Bevor die gewaltige Entwickelung der Teerfarbenindustrie, die erst Ende der 50er Jahre einsetzte, dem Teer eine Marktlage geschaffen hatte, und die ausgedehnte einheimische Zuckerrübenkultur eine gesteigerte Nachfrage nach Ammoniumsulfat erzeugte, war es nur erklärlich, dass man, wie der Köhler schon seit Jahrhunderten sein Holz in Meilern verkohlte, die Steinkohle im sogenannten Bienenkorbofen entgaste, dadurch, dass man 4 bis 5% derselben verbrannte, um die darüber geschichteten Anteile zu verkoken, die entweichenden Gase jedoch unausgenützt verbrennen liess. Aber dass heute noch das Märchen, die Gewinnung der Nebenprodukte beeinträchtige die Qualität des Koks, die Veranlassung bildet, dass in England und Amerika noch keine 10% der Oefen mit Nebenproduktengewinnung arbeitet, das ist unerklärlich, nachdem die nahezu 20jährige Erfahrung auf dem europäischen Kontinent das Gegenteil bewiesen hat. Neben einigen anderen Ofensystemen beherrschen die von Semet-Solvay, besonders aber die Otto-Hoffmannschen das Gebiet. Es ist sehr bedauerlich, dass die Firma Dr. C. Otto & Co. in Dahlhausen nicht auf der Weltausstellung vertreten war. Solvay & Co., Brüssel hatte ein Modell einer Anlage mit 50 Oefen mit Nebenproduktengewinnung ausgestellt und eine Broschüre zur Verteilung gebracht, in der eine Menge Interessantes zu finden ist. Da die deutsche Litteratur wenig über Semet-Solvay-Oefen enthält, ja selbst die neue Auflage von Lunge-Köhlers „Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks“ [1]) ihre Mitteilungen auf eine ähnliche Broschüre aus dem Jahre 1889 stützt, sei es gestattet, einiges daraus mitzuteilen. Die Semet-Solvay-Oefen sind liegende Oefen, deren einzelne Kammern 9 m lang und 1,70 m hoch sind. Die Feuerzüge laufen seitlich längs der Kammern und zwar horizontal. Das Wesentliche daran ist, dass die Kammern durch sehr starke Pfeiler getrennt und mit äusserst starken (1,70 m) Gewölben bedeckt sind. Beide Einrichtungen sollen beim einmal angeheizten Ofen einen Wärmespeicher für die erneute Charge bilden und die Garungszeit verkürzen.

---

[1]) Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks, IV. Aufl. Braunschweig 1900, p. 100.

Zum gleichen Zweck sind die Wandungen zwischen Heizkanal und Kammer nur 70 mm dick. Diese Feuerzüge sind aus kanalsteinähnlichen Formstücken zusammengesetzt und unabhängig von den starken Pfeilern, an die sie sich anlehnen. Auf diese Weise wird eine direkte Uebertragung der Hitze erreicht, und die Reparatur zerbrochener Wandstücke sehr vereinfacht. Die Broschüre teilt mit, dass auf der zuerst gebauten Semet-Solvay-Anlage in Havre (Belgien) Oefen seit 10 Jahren im Betrieb sind, ohne eine bedeutendere Reparatur nötig gemacht zu haben. Die Verbrennungsluft wird in einem unter der heissen Ofensohle befindlichen Kanal auf 200 bis 300 ° vorgewärmt und durch Kaminwirkung angesogen. Die letztere kann durch Schieber für jeden Ofen einzeln reguliert werden. Die Verbrennungsgase werden nach ihrem Austritt aus den Oefen noch unter Dampfkessel geleitet, heizen dort je nach Beschaffenheit der Kohle 6 bis 12,5 qm Heizfläche pro Ofen und kommen mit einer Abgangstemperatur von 200 ° in den Kamin. Des weiteren macht die Broschüre über mechanische Beförderung des Koks und über im Bau begriffene Systeme von grösseren Dimensionen Mitteilung, die jedoch nicht so sehr interessieren dürfte, als die über die Verwendung des Gasüberschusses. Dieser ist natürlich sehr abhängig von der Beschaffenheit der Kohle, jedoch sollen selbst wenig fette Kohlen mit 12½ bezw. 17% flüchtiger Bestandteile nie weniger als ein Viertel der Gesamtgasausbeute verfügbar lassen. Das Ueberschussgas findet verschiedene Verwendung, teils zur Heizung von Dampfkesseln, teils zur direkten Krafterzeugung in Motoren, teils endlich zu Beleuchtungszwecken. Bei einem Heizwert von 4500° C. würde der einer Batterie von 25 Oefen entsprechende Gasüberschuss von 10000 cbm 457000 kg Dampf und dieser 316 PS erzeugen, während bei der direkten Verwendung im Gasmotor 520 PS erzielt würden. Der Umstand, dass auf diese Weise 65% gewonnen werden, lässt es begreiflich erscheinen, dass auch die Kokereien mehr und mehr zur Einführung von Gasmotoren übergehen. Seit mehreren Monaten steht ein 8pferdiger Cockerillmotor in Seraing mit Koksofengas in Betrieb, der die Erwartungen durchaus bestätigt und zum Bau von zwei weiteren 20pferdigen Motoren Veranlassung gegeben hat. Was die Anwendung als Beleuchtungsmittel betrifft, so stehen wir am Beginne einer Entwickelung, die vielleicht im stande ist, die Kluft endgiltig zu überbrücken, die die anfangs ganz getrennt wirtschaftenden und nun mehr und mehr sich nähernden Schwesterindustrieen bislang trennte. Bei der ungefähr 24 Stunden dauernden Garungszeit der Kokereien gehen Gase von sehr verschiedener Zusammensetzung über.

Am Anfang der Destillation entweichen Gase, die sehr reich an leuchtkräftigen Kohlenwasserstoffen sind („Reichgas"), diese nehmen in der Folge mehr und mehr ab, so dass zuletzt nur noch kaum leuchtendes Gas, „Armgas" genannt, übergeht. Man hat nun vorgeschlagen, das „Armgas" und das „Reichgas" getrennt in gesonderten Gasometern aufzufangen und ihren Eigenschaften entsprechend teils als Leuchtgas, teils als Heizgas zu verwenden. Der Vorschlag ist da und dort schon zur That geworden und zwar mit bestem Erfolg. Freilich kommt Solvay nur ein geringer Anteil an der Entwickelung in dieser Richtung zu; denn das Resultat der 10 Oefen, die in Halifax (Neuschottland) stehen und in oben geschildertem Sinne ein Reichgas von 16 bis 20 Kerzen (englisch) ergeben haben, muss unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden, dass dort eine besonders gute Kohle zur Verfügung steht. Ueberhaupt muss betont werden, dass die Vorzüge, die Solvay & Co. in ihrer Broschüre rühmen, auch anderen Systemen eigen sind, dass ferner, mag auch die Kokerei mit Nebenproduktengewinnung in Frankreich und Belgien ihren Anfang genommen haben, doch Deutschland jetzt auch auf diesem Gebiet an der Spitze steht. Die Semet-Solvay-Oefen sind in der ganzen Welt verbreitet, aber so ausschliesslich, wie die Otto-Hoffmann-Oefen die deutschen Kohlengebiete, beherrschen sie keines. Wenn die im Bau befindlichen Oefen fertig sind, hat Solvay im ganzen 1808 im Betrieb; Dr. C. Otto & Co. in Dahlhausen schätzen aber die Anzahl der nach ihrem System gebauten Oefen nach freundlicher Privatmitteilung auf 5000, und während die Jahresleistung einer dem ausgestellten Modell entsprechenden Solvay-Anlage von 50 Oefen auf 60000 Tonnen Koks angegeben ist, hat eine neue Otto-Hoffmann-Anlage von 60 Oefen 90000 Tonnen Koks erzeugt[1]). Die Firma Otto & Co. hat früher ihre Oefen mit Siemensschen Regeneratoren verbunden und die Kammern seitlich mit vertikalen Feuerzügen geheizt. In neuerer Zeit baut sie auch Oefen ohne Regenerativsystem, bei denen aber bei sonst unveränderter Anordnung die Feuerung von der Sohle der Kammer aus stattfindet, und so eine sehr gleichmässige Verteilung der Wärme erzielt wird, die die Kammerwandungen und die Nebenprodukte schont. Von diesen Oefen sind bereits 1377 errichtet; sie haben sich vorzüglich bewährt[2]), besonders was die Koksausbeute betrifft. Zunächst wird bei uns in Deutschland das Ueberschussgas mit Vorliebe noch zur Dampferzeugung herangezogen. In

[1]) Glückauf 1900, 685.

[2]) D.R.P. Nr. 88200.

dieser Beziehung liefern die Hoffmann-Oefen 1,15 kg Dampf auf 1 kg verkokte Kohle, während Solvay 0,9 kg bis 1,25 kg angibt, wo die letzte Zahl nur bei sehr guten Kohlen zu erzielen sein dürfte. Aber auch zur direkten Krafterzeugung ist man in Deutschland übergegangen, und da und dort steht ein Koksofengasmotor im Betrieb und zwar von grösserer Leistungsfähigkeit, als die, welche Solvay nennt. Die Menge der Ueberschussgase ist bei Regenerativöfen grösser und zwar 120 cbm pro Tonne Kohle. Die Regenerativöfen haben in Everett bei Boston zur Leuchtgasfabrikation im grossen Massstabe Verwendung gefunden. 400 Oefen stehen dort im Betrieb und versorgen die Stadt Boston mit dem getrennt aufgefangenen Reichgas, während das von Nebenprodukten befreite Armgas der Heizung dient. Auch in Deutschland selbst ist ein Versuch mit Unterfeuerungsöfen gemacht worden. Auf Zeche Erin (Gelsenkirchener Bergwerksaktiengesellschaft) dient das Ueberschussgas von 80 solchen Oefen der Beleuchtung der Stadt Castrop, während ausserdem 1,15 kg Dampf pro Kilogramm Kohle von den Abgasen erzeugt wird.

Mag nun auch die Herstellung des Leuchtgases in Koksöfen die alte Methode nur dort verdrängen, wo Kohlenreichtum und grosse Nachfrage nach Koks zusammentrifft, mag die Entwickelung selbst dort für grössere Städte nur in der Herstellung eines Mischgases von Hochofengas und Leuchtgas im alten Sinne gipfeln, das energische Bemühen, die uns in der Kohle gegebenen Werte bis aufs Aeusserste auszunutzen, sind an sich beachtenswert, doppelt beachtenswert, weil die Kokereiindustrie im engsten Zusammenhang mit vielen anderen Industrieen steht, und darum erlaubten wir uns, länger auf diesem Gebiete zu verweilen. Die erfolgreiche Gewinnung der Nebenprodukte verbilligt den Koks und damit das Eisen, dessen Preisschwankungen tief in unser Wirtschaftsleben eingreifen. Das Ammonsulfat hat sich eine feste Stellung als Stickstoffdünger erobert und beginnt bei stets anziehenden Preisen dem Chilesalpeter scharfe Konkurrenz zu machen, bei der die deutsche Kokereiindustrie mit ihrer 76000 Tonnen betragenden Produktion hervorragend beteiligt ist. Des Benzols thut die Solvaysche Broschüre keine Erwähnung und doch ist gerade dieses Nebenprodukt von der grössten Bedeutung. Nach den Untersuchungen Buntes[1]) bleiben nur 5% der gesamten bei der Verkokung der Kohle entstehenden Benzolmenge im Teer, während die übrigen 95% mit dem Gas entweichen. Da nun die Kokereigase bislang nicht zur Be-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1897, p. 569.

leuchtung dienten, so konnte man das Benzol nützlicher als zur Heizung verwenden, wenn man dieses aus dem Gas entfernen konnte. Das Verfahren von Brunk hat diese Idee verwirklicht. Man wäscht nach ihm die Kokereigase mit mittelschweren Teerölen, die das Benzol zurückhalten. Die erfolgreiche Einführung dieser und ähnlicher Verfahren war von der grössten Tragweite. Schon heute stellt diese Quelle in Deutschland 30000 Tonnen Benzol (90% des gesamten Benzolverbrauchs) zur Verfügung und wenn alle Kokereien mit Benzolwäsche arbeiten würden, könnten 80000 Tonnen erzeugt werden. Die Abhängigkeit unseres Teerproduktenbedarfs von englischer Einfuhr hat damit ein Ende genommen, nachdem die Teergewinnung aus Kokereigasen auch die höher siedenden Bestandteile in grösseren Mengen zur Verfügung gestellt hat. Erinnern wir uns nochmals an die direkte Ausnützung des Ueberschussgases zur Krafterzeugung eventuell sogar als Leuchtgas, so sehen wir auf dem Gebiete der Kokerei auf allen Linien einen Vormarsch zu Gunsten unseres Nationalvermögens.

Auch einige andere Industrieen, die sich auf die Verarbeitung von Brennstoffen stützen, waren auf der Ausstellung vertreten, doch möchten wir auf ihre Erwähnung verzichten. Nur eine Industrie bietet ein gewisses Interesse, nicht weil sie von grosser Bedeutung für Frankreich wäre oder ihre Arbeitsmethoden hervorragendes Interesse bieten, sondern weil sie die wirtschaftspolitischen Zustände Frankreichs in eigentümlichem Lichte erscheinen lässt. Ich meine die Destillation der bituminösen Schiefer. Diese Industrie ist bekanntlich in Schottland von der grössten Bedeutung und liefert dort jährlich, um nur eine Zahl anzuführen, ca. 40000 Tonnen schwefelsaures Ammoniak. In Frankreich sind zwei Gebiete, in denen die bituminösen Schiefer zur Destillation Verwendung finden: im Becken von Buxières-les-Mines (Alliers) und in dem von Autun (Dep. Saône-et-Loire).

Ausgestellt hatte die „Société Lyonaise des Schistes Bitumineux". Es waren die Arten der zur Verwendung kommenden Schiefer vorgeführt, ebenso die Produkte der Destillation: verschiedene Oele, Leuchtöle, sogenanntes „Pétrole Français", Gasöle, verschiedene Arten von Paraffin und schwefelsaures Ammoniak. Durch Ausstellung eines gut ausgebildeten Petrefakts war der mutmassliche tierische Ursprung der Schieferlager illustriert, eine Annahme, die durch die verhältnismässig grosse Ausbeute an Ammoniak Unterstützung findet. Die Modelle der verwendeten Destillationsöfen zeigen, dass die Arbeitsweise wie in

Schottland sich auf die Verwendung der Pumpherstonretorte[1]) gründet. Die Destillation der bituminösen Schiefer wird schon seit der Mitte der 50er Jahre geübt und war auf Grund eines hohen Schutzzolles im stande, mit dem stets billiger werdenden Petroleum zu konkurrieren, bis die 1893 erfolgte Reduktion des Zolles auch den Schieferölen einen beträchtlichen Preissturz brachte. Da die Schieferindustrie bei dem nunmehrigen Preise nicht existieren zu können behauptete, entschädigte sie die Regierung durch eine Prämie auf die Fabrikation von Leuchtölen. Für jede 100 kg Schieferöl, die der Fabrikant produziert, erhält er 5,5 Fr. vom Staate vergütet. Die gegenwärtige Produktion dürfte etwa 5000 Tonnen betragen und sind für die Zwecke der Prämienvergütung 300000 Fr. in den Etat eingesetzt. In ähnlicher Weise entschädigt der Staat übrigens auch die Flachs- und Hanfbauer, die Seidenraupenzüchter und Seidenspinner für die Schäden, die ihnen die ausländische Konkurrenz zufügt.

Wir wollen nun weitergehen und uns etwas in der anorganischen Grossindustrie umsehen. Bezüglich der Rohstoffgewinnung für diese Industrie ist erwähnenswert, dass ein Teil des Chlornatriums[2]) durch Verdunstung des Meerwassers gewonnen wird. Diese Art der Salzgewinnung wird an der Mittelmeerküste, besonders an der Mündung der Rhone geübt. Man leitet das Meerwasser in flache Bassins. Zunächst fällt Gips, das Wasser wird in langsamem Strome weitergeleitet, wobei eine fortgesetzte Verdunstung und Ausscheidung von beinahe reinem Kochsalz erfolgt. Hat die Mutterlauge eine Konzentration von 27 ° Bé. erreicht, so beginnt mehr verunreinigtes Salz auszukrystallisieren, das industrielle Verwendung findet, während der vorher ausgeschiedene Teil als Speisesalz abgesetzt wird. Von 33 ° Bé. ab werden die sogenannten „Sels mixtes“ erhalten, die im wesentlichen aus Chlornatrium und Magnesiumsulfat bestehen und, wie uns die Ausstellungsobjekte der Meersalinen, z. B. der Comp. des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue zeigen, durch Abkühlen auf Glaubersalz verarbeitet werden. Das Glaubersalz wird ausgeschleudert und unter Ausnützung des bei 33 ° C. liegenden Umwandlungspunktes entwässert. Aus den Laugen wird dann weiter Carnallit gefällt und aus diesem Chlorkalium gewonnen in ganz ähnlicher Weise wie dies bei den

---

[1]) Journ. Society Chem. Industry 1897, 900.

[2]) Die französische Produktion an Stein- und Kochsalz war im Jahr 1898: 550000 Tonnen, wozu die Erzeugung der Meersalinen kommt, welch je nach den Witterungsverhältnissen 350000—500000 Tonnen beträgt.

Stassfurter Salzen geschieht, wie denn überhaupt die Arbeitsmethoden der Meersalinen eine grosse Aehnlichkeit mit denen der Stassfurter Industrie haben. Sogar die zurückbleibenden Chlormagnesiumlaugen suchte man in den Meersalinen Frankreichs auszunützen. In der historischen Ausstellung der französischen Abteilung ist das Modell eines Ofens von Weldon-Pechiney ausgestellt, der für ein Verfahren konstruiert war, das sich jene Aufgabe zum Ziele setzte. Das Chlormagnesium hat nämlich die Eigenschaft, wenn es hoch erhitzt wird, unter Einwirkung der Luft sein Chlor abzuspalten, und in der That war das genannte Verfahren, das auf dieser Eigenschaft des Chlormagnesiums fusste, in Salindres einige Jahre im Betrieb. Das erzeugte Chlor wurde zur Darstellung von Kaliumchlorat verwendet; jedoch ist die Ausübung des Verfahrens wieder aufgegeben, weil es sich als unrentabel erwies. Mittels einer ähnlichen Arbeitsweise erzeugt man in Neustassfurt im Anschluss an das Engelsche Pottascheverfahren Chlor und Salzsäure, während man in Leopoldshall ein der Zusammensetzung von Magnesiumoxychlorid entsprechendes Gemenge von Chlormagnesium und Magnesia unter Luftabschluss mit Wasserdampf zersetzt, um dabei Salzsäure zu erhalten. Diese Verfahren sind insofern beachtenswert, als sie eine gewisse Lösung des alten Problems der Chlorregenerierung aus den Abfalllaugen des Solvay-Sodaprozesses darstellen, vorausgesetzt, dass man die Chlorammoniumlaugen mit Magnesia zersetzt.

Die Industrie der Säuren und Alkalien ist in Frankreich ziemlich bedeutend. Ihre Produktionsziffern stehen nicht so sehr hinter denen der deutschen Industrie zurück. Frankreich erzeugt z. B. gegenwärtig 630000 Tonnen Schwefelsäure von 66° Bé., während sich Deutschlands Produktion auf nahezu 800000 Tonnen beläuft. Erinnert man sich jedoch daran, dass vor 25 Jahren Frankreich etwa das Doppelte der deutschen Produktion erzeugte, so erscheinen die genannten Zahlen in besonders hellem Lichte. Auf der Ausstellung waren die folgenden Firmen vertreten: Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, die neben den gewöhnlichen Produkten der Säure- und Alkaliindustrie auch Kaliumchlorat und Eau de Javelle wohl elektrolytischen Ursprungs ausgestellt hatte. Die Manufactures des Produits Chimiques du Nord (Etablissements Kuhlmann) in Lille erzeugen neben Soda und Mineralsäuren: Sulfite und Bisulfite, unterchlorigsaure Salze, Wasserglas. Ferner verarbeiten sie ihre Röstrückstände auf Kupfer-, Zink- und Eisensalze, auch die Fabrikation von Superphosphat und

Kompositionsdünger wird von der Firma betrieben, ein Fabrikationszweig, der, wie es scheint, häufiger wie bei uns im Anschluss an Soda und Säurefabrikation betrieben wird. Dies thut auch z. B. die Société Anonyme des Anciennes Salines Domaniales de l'Est. Die französische Filiale von Solvay & Co. in Dombasle hat ebenso wie das belgische Stammhaus die bekannten Produkte ausgestellt. Eigenartig ist die belgische Ausstellung von Solvay, wo mittels eines heraldisch ausgeschmückten Stammbaumes die weitverzweigten Anwendungsarten der Soda illustriert und eine ganze Anzahl von Industrieerzeugnissen aufgestellt sind, bei denen die Soda, wenn auch noch so indirekt, Verwendung findet. Wir wollen nicht versäumen, hier auch einen von Mallet-Paris ausgestellten Kolonnenapparat zur Ammoniakdestillation zu erwähnen, der sich nicht nur zur Erzeugung von reinem Salmiakgeist und flüssigem Ammoniak als sehr geeignet erwiesen hat, sondern auch in Solvay-Sodafabriken vorzügliche Dienste leistet und bereits für beide Zwecke in Deutschland Einführung gefunden hat. England war durch die Kollektivausstellung der „Alkali Manufacturers Association of Great Britain" vertreten, der die Firmen Brunner, Mond & Co., Chance & Hunt, die United Alkali Company, White und Gossey & Sons angehören.

Bekanntlich wird in England noch der grösste Teil der Soda nach Leblanc erzeugt und zwar hauptsächlich von den Fabriken der United Alkali Company. Die Gründung dieser Riesengesellschaft, die ungefähr 50 Fabriken bei einem Kapital von 180 Millionen Mark besitzt, sollte der schädlichen Konkurrenz unter den englischen Fabriken eine Ende machen und durch Aufnahme der vorzüglichsten Einrichtungen den Bestand der von der Ammoniaksoda bedrohten Leblancsodafabrikation gewährleisten. Jedoch erwuchs der United Company ein mächtiger Gegner in Brunner, Mond & Co., den Konzessionären Solvays. Es entspann sich zwischen beiden ein energischer Kampf, dessen Früchte jedoch meist Brunner-Mond[1]) zu gute kamen. Auf der Weltausstellung sahen wir nun die beiden Gegner friedlich unter einem Dache vereint und es liegt der Gedanke nahe, dass die immer stärker werdende Konkurrenz des Kontinents besonders Deutschlands die innere Gegnerschaft vergessen liess und zur Gründung der Alkali Manufacturers Association of Great Britain führte.

[1]) Während die Dividenden von Brunner, Mond & Co. zwischen 30 bis 100% schwankten, zahlten die United Alkali Company durchschnittlich 4—7%, 1899: 7% auf Vorzugsaktien, während die übrigen leer ausgingen.

In der Ausstellung der United Alkali Company ist besonders hervorzuheben der Schwefel, den sie aus den Sodarückständen nach dem Verfahren von Chance-Claus gewinnt. Dieser Prozess ist in den Händen der United Company ein wesentliches Werkzeug, das Leblancverfahren vor dem drohenden Untergang zu schützen, obgleich betont werden muss, dass dies nur solange der Fall ist, als die genannte Gesellschaft im Verein mit den sicilianischen Minenbesitzern als „Anglo-Sicilian Sulphur Company" den Konsumenten den Preis diktiert, bei dem der Chance-Clausprozess rentabel ist. 50000 Tonnen Schwefel dürften auf diesem Wege in England erzeugt werden, und zwar wird der Gesamtschwefelgehalt der Sodarückstände zu 90 % ausgenützt. Für die Erreichung dieses Erfolges scheint jedoch mehr die Wachsamkeit der Fabrikinspektoren als wirtschaftliche Interessen die Veranlassung geboten zu haben. Bei uns in Deutschland ist das in der anorganischen Grossindustrie angelegte Kapital mehr differentiiert und kann seine Produktion nicht durch die grossen Anlagekosten belasten. Es werden deshalb die Sodarückstände fast ausschliesslich auf Antichlor (Natriumthiosulfat) verarbeitet. Vielleicht ist es interessant zu erfahren, dass der Claus-Kiln, dank dem Eifer der englischen Fabrikinspektion, weitere Verwendung findet. Es wird nämlich auch der bei der Verarbeitung von Gaswasser auf Ammonsulfat entweichende Schwefelwasserstoff ebenfalls auf Schwefel verarbeitet. Nach solchem Schwefel herrscht im Norden Englands eine gewisse Nachfrage, weil er zur Erzeugung reiner Schwefelsäure dient, die ihrerseits wieder zur Herstellung von Kohlensäure (aus Magnesit) für Sodawasserfabrikation Verwendung findet.

Die deutsche chemische Industrie hatte ihre Erzeugnisse in einer Kollektivausstellung vorgeführt, deren acht Abteilungen ein Bild unserer gesamten chemischen Industrie in kaum zu übertreffender Vollständigkeit entwarfen. Alle Produkte waren ohne nähere Nennung des Herstellers ausgestellt. Da wo ein besonders interessantes Verfahren der Herstellung diente, wurde durch besondere Objekte darauf aufmerksam gemacht. So sollten eine Anzahl Thonkügelchen daran erinnern, dass der Deacon-Chlorprozess von der chemischen Fabrik „Rhenania" ausgeübt wird. Die Kügelchen sind natürlich nur als Schaustücke zu betrachten, denn im Betrieb verwendet man einfach Ziegelscherben. Natürlich wurde auch auf die neueste Errungenschaft, auf das Kontaktverfahren für Schwefelsäurefabrikation aufmerksam gemacht, und mit Stolz dürfen wir konstatieren, dass, während früher die meisten Verfahren der anorganischen Grossindustrie

in Frankreich und England in Aufnahme kamen, der Anhydridprozess von Anfang an sein Bestehen deutschen Erfindungen verdankt. Freilich darf man den Nachrichten über das neue Verfahren nicht ohne einen gewissen Skepticismus begegnen. In den Händen der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist der Prozess wohl als technisch durchgearbeitet zu betrachten und mit gutem Erfolg im Betrieb. Aber die Patente der anderen Fabriken, so z. B. das Verfahren des „Vereins chemischer Fabriken, Mannheim", das Metalloxyde als Kontaktsubstanzen benützt, dürften doch zum grössten Teil nur auf dem Papier Bestand haben, jedenfalls aber nicht im grossen durchgeführt sein[1]). Die Geburt technisch so einfacher Gedanken geht nie ohne die Begleiterscheinung eifriger Prophezeiungen von statten und so lautete die Prognose, als das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik in die Oeffentlichkeit drang, dass nun die Bleikammern verschwinden würden und man alle Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren als Anhydrid erzeugen und entsprechend verdünnen würde. Noch stehen aber die Bleikammern und sind zu amortisieren, die, die amortisiert sind, begründen einen gewinnbringenden Betrieb und hohe Lizensen erschweren die Rentabilität des neuen Verfahrens. Für verdünnte Säuren wird auch das Kontaktverfahren wohl kaum Vorteile bringen, während es berufen ist, unseren enormen Bedarf an Anhydrid, Oleum und andere sehr konzentrierte Säuren leichter als bisher decken zu helfen.

Von grosser Bedeutung ist in Deutschland die Industrie der flüssigen und komprimierten Gase, die zum Teil im Zusammenhang mit der anorganischen Grossindustrie betrieben wird. Die bequeme Handhabung der üblichen Bomben im Verein mit der Reinheit der Gase hat in kurzer Zeit dieser Industrie einen riesigen Absatz gebracht. Flüssige schweflige Säure kommt, wie schon erwähnt, nicht nur in Bomben, sondern in 10 Tonnen haltenden Kesselwagen in den Handel, um sowohl in Sulfitcellulosefabriken als in Bleichereien und für die Erzeugung künstlicher Kälte angewendet zu werden[2]). Für den letzteren Zweck dient auch die Kohlensäure, die auch in der Nahrungsmittelindustrie ausgiebige Verwendung findet und das flüssige Ammoniak. Zur Kälteerzeugung werden in Deutschland mit Vorliebe Kohlensäure und Ammoniak verwendet, während in Frankreich vorwiegend schwef-

[1]) Gegenwärtig verlautet jedoch, dass das Verfahren mit sehr günstigem Erfolg im Betrieb und die Fabrik im Begriff sei, ihre Anlagen zu vergrössern.

[2]) Vergl. den diesbezüglichen Artikel von A. Harpf im V. Bande dieser Sammlung.

lige Säure, ja sogar Chlormethyl Verwendung findet. Unbegreiflich scheint es uns zu sein, wie man heute noch eine Carrésche Maschine kaufen kann, noch unbegreiflicher, aber es geschah von französischer Seite, wie man eine solche ausstellen und als etwas ganz Neues anpreisen kann. Das früher übliche Luftexpansionsverfahren war auf der Ausstellung ganz verschwunden, um den unter dem Vorgang Deutschlands, besonders Lindes, konstruierten Kompressionsmaschinen zu weichen. Um so mehr war es zu bedauern, dass die leistungsfähigen deutschen Kältemaschinenbauer auf der Ausstellung nicht vertreten waren. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen hatte von Eismaschinen nur Modelle ausgestellt. Ein Apparat zur Erzeugung von flüssiger Luft war täglich einige Stunden im Betrieb. Bei den ersten Apparaten dieser Art war es eine Unannehmlichkeit, dass die Maschine sehr lange gehen musste, bis die Verdichtungstemperatur erreicht war. Die neueren Konstruktionen suchen diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dass man die Maschine mit einem Ammoniakkompressor kuppelt, der zur Vorkühlung der zu verflüssigenden Luft dient. Die auf der Ausstellung vorgeführte Maschine war mit dieser Neuerung versehen und ihr Erzeugnis belustigte täglich die Menge der Schaulustigen. Die vorgeführten Versuche boten nichts Besonderes und schien es mir, dass das Beste für den Sachkundigen das unbeabsichtigte Entstehen des „Leidenfrostschen Phänomens“ war, das sich immer einstellte, so oft die Luftflüssigkeit verschüttet wurde. Es ist ein reizendes Schauspiel, wenn die Luftkügelchen, immer kleiner werdend, auf der Tischplatte hin und her tanzen, ganz wie wir es beim Wasser auf glühenden Metallflächen zu sehen gewohnt sind. In der amerikanischen Abteilung hatte die Tripler-Company ebenfalls ihre Luftverflüssigungsmaschine ausgestellt, über die die Tagespresse fortwährend die unglaublichsten Gerüchte kolportiert. Das Wesen der Maschine selbst war in geheimnisvolle Cylinder eingebaut, so dass es uns nicht möglich ist, etwas darüber zu sagen, und wollten wir an der Hand des verteilten Prospektes über ihre Leistungen berichten, so könnten wir leicht der Unwahrhaftigkeit geziehen werden. Ausser den grossen Erfolgen, die die flüssige Luft auf dem Gebiete des wissenschaftlichen Experiments und zur Erzeugung von sauerstoffreicher Luft erzielt hat, sind keine Fortschritte bezüglich ihrer Verwendung zu verzeichnen. Die damit hergestellten Sprengmittel haben sich nach Lindes eigenem Urteil nicht bewährt, da sie nicht auf gleichmässigem Sauerstoffgehalt und damit gleichartiger Sprengwirkung erhaltbar sind. Die Verwendung für motorische Zwecke im grossen ist ein un-

sinniger Gedanke, insofern die Luft doch unter grossem Kraftverbrauch verflüssigt werden muss und ausserdem kein Material den enormen Drucken in geschlossenem Gefäss widerstehen könnte.

Unter den Industrieen, die der Herstellung anorganischer Präparate gewidmet sind, ist in Frankreich besonders eigentümlich die Jodindustrie. Die Seetange, die ehedem auf Soda verarbeitet wurden, dann als Quelle von Kaliumsalzen geschätzt waren, sind nun unter dem Drucke der Stassfurter Produktion nur noch für die Jodgewinnung wichtig. Die Tange werden an den Küsten der Bretagne und Normandie an der Luft verbrannt. Die Asche, in Frankreich bekanntlich „Varech" genannt, wird ausgelaugt und aus den Laugen durch fraktionierte Krystallisation Natron- und Kalisalze gewonnen. Aus den angesäuerten Mutterlaugen erhält man durch Destillation mit Braunstein Jod. Die Joderzeugung Frankreichs ist einigermassen noch wichtig und haben sechs Firmen in einer Kollektivausstellung ihre „Produits chimiques extraits des varechs" zur Anschauung gebracht. Es sind beinahe durchweg die gleichen Präparate: Jod, Brom, Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium. Nur eine Fabrik, die Firma „Levasseur & Co." zu Conguet (Finistère), hat auch Quecksilberjodid und Bleijodid ausgestellt, ebenso Jodoform, sei es nun, dass ihre gesamte Joderzeugung auf der Abscheidung als Jodoform[1]) beruht oder sei es, dass sie dies Präparat als einen besonderen Fabrikationszweig betrachtet. Der ganze Weltbedarf an Jod wird übrigens von einem Verkaufssyndikat kontrolliert, dem beinahe sämtliche chilenischen und ein grosser Teil der schottischen Jodproduzenten angehören. Die französischen Produzenten haben sich diesem Syndikat verpflichtet, nur für den inländischen Bedarf zu produzieren. Sie können demselben jedoch mit ihrer 400 Doppelzentner betragenden Produktion nicht genügen, was in dem Einfuhrüberschuss von nahezu 200 Doppelzentner zum Ausdruck kommt. Der Weltbedarf dürfte etwas über 3000 Doppelzentner betragen. Die Verarbeitung der Tange auf Jod ist übrigens nur solange existenzfähig, als die chilenischen Salpetersieder die Einsicht bewahren, dass ihnen eine weise Produktionsbeschränkung von grossem Vorteil ist. Sie nützen heutzutage nur etwa $^1/_3$ des Salpeterjods aus und könnten noch bei der Hälfte des heutigen Preises gewinnbringend produzieren.

---

[1]) Neben der oben genannten Braunsteindestillation wird zur Joderzeugung auch das Einleiten von Chlor und die eben angezogene Fällung als Jodoform benützt.

Auch an der japanischen Küste beginnt man Tangjod zu gewinnen. Die Produktion genügt aber bis jetzt dem dortigen Bedarf nicht und wird ausserdem von dem genannten Syndikat stark bekämpft.

Wie die Jodgewinnung, war ehedem die Phosphorfabrikation zum Teil Frankreichs Monopol. In Deutschland wurde bis vor kurzem kein Phosphor fabriziert und von den 4 Fabriken, die sich in die Deckung des Weltbedarfs teilten, standen 2 in Frankreich. Die bislang bedeutendste Fabrik Coignet & Cie., Lyon, hat auch auf der Ausstellung ihre Produkte zur Schau gestellt: roten und weissen Phosphor, verschiedene Phosphorpräparate, Phosphorbronce; alle Arten von Leim und Gelatine, Knochenmehl u. s. w. Man darf wohl hieraus schliessen, dass Coignet & Cie. ihren Phosphor immer noch aus Knochen herstellen. Ausserdem hat Coignet selbst auf dem Kongress für angewandte Chemie in einem Vortrag über die Phosphorfabrikation mitgeteilt, dass man mit der Anwendung des elektrischen Ofens keine guten Erfahrungen gemacht habe, so dass anzunehmen ist, dass er noch in der altbekannten Weise fabriziert. Auch von deutscher Seite war Phosphor ausgestellt. Da diese Fabrikation hier erst in den letzten Jahren aufgekommen ist und nur von der chemischen Fabrik Griesheim-Electron betrieben wird, stammte das Präparat wohl aus dieser Quelle. Das Griesheimer Verfahren benützt aber den elektrischen Ofen und reduziert nicht Knochenphosphat, sondern die in grösseren Mengen zur Verfügung stehenden Mineralphosphate. Die Produktion genügt jedoch dem einheimischen Bedarf noch nicht, sondern Deutschland führte 1898 noch 2647 Doppelzentner ein. Davon fallen auf Frankreich 183 Doppelzentner, auf England, dessen einziger Phosphorproduzent J. Albright in Oldborough bei Birmingham ist, 2286 Doppelzentner, während auf Russland 76 Doppelzentner kommen. Die gesamte französische Ausfuhr betrug im Jahr 1899 2376 Doppelzentner.

Eine ungeahnte Entwickelung hat infolge der Einführung des Gasglühlichtes die Industrie der seltenen Erden genommen. Es ist bekannt, dass in der ersten Zeit der Auerbeleuchtung als einziges Rohmaterial für die Glühkörperbewegung nur seltene Mineralien insbesondere der Thorit, zur Verfügung standen. Wie es immer gelang, wenn nach einem Artikel ernste Nachfrage herrschte, diesen in genügender Menge zu beschaffen, so fanden sich auch bald in Brasilien und später noch in Nord-Carolina vorerst als unerschöpflich erscheinende Sandlager (Monazit), in denen sich das Thor mit den anderen

seltenen Erden vergesellschaftet vorfindet. Infolgedessen ist der Preis des Thors ganz enorm gefallen. Während anfangs 1895 das Kilo Thornitrat 1800 Mark kostete, ist sein Preis jetzt höchstens 40 Mark. Auf Grund dieses niederen Preisstandes hat sich das Auerlicht ganz allgemein eingeführt und die Mengen, die an Thornitrat verbraucht werden, dürften für Deutschland auf ca. 15 Tonnen zu schätzen sein. Wenn man in Betracht zieht, dass jede grössere Stadt allein für die öffentliche Beleuchtung jährlich viele tausend Glühkörper verbraucht, dass z. B. die Stadt Paris nicht weniger als 4000000 Glühstrümpfe für ihre Beleuchtung nötig hat, so wird diese Menge selbst bei der geringen Substanzmenge des einzelnen Strumpfes doch leicht zusammenzubringen sein. Da nun auf der einen Seite so riesige Mengen Thor verbraucht werden, andererseits aber für die übrigen seltenen Erden, deren Menge im Monazitsand, wenn nicht gerade so gross, so doch von derselben Grössenordnung ist, keine so ausgiebige Verwendung vorhanden ist, häufen sich diese in verhältnismässig grossen Mengen an. Das war auch der Grund, warum Chenal, Douilhet & Cie., Paris, eine Ausstellung veranstalten konnten, die man vor 5 Jahren noch ins Reich der Fabel verwiesen hätte. Selten hat ein Chemiker vordem die seltenen Erden in solchen Mengen aufgestappelt gesehen, wie hier. Die Oxyde und Salze von Thor, Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym waren in Mengen von mehreren Kilogrammen und in unübertroffener Schönheit ausgestellt. 10 Tonnen Monazit hatte die Firma verarbeitet, um aus 300 kg thorfreien Oxyden die seltensten Erdsalze darzustellen. Verschiedene Doppelsalze, wir nennen das Yttriumplatincyanür, das sich in mächtigen roten grün schillernden Krystallen präsentierte, das Gadolinumplatincyanür, dessen reingelbe Nadeln ebenfalls besonders schön ausgebildet waren, und eine ganze Anzahl anderer Doppelsalze waren in erstaunlichen Mengen und in so wohlausgebildeten und zum Teil so mächtigen Krystallen ausgestellt, wie wir sie etwa vom Zucker oder Alaun zu sehen gewohnt sind. Es gab Krystalle der Sulfate von Praseodym und Neodym, deren einzelne Stücke 10 bis 20 g wogen. Man sprach von einigen tausend Krystallisationen, die nötig waren, um diese herrliche Ausstellung möglich zu machen. Die Leuchtkraft der Glühkörper hängt in hohem Masse von der Reinheit des verwendeten Thornitrates ab. Das ist eine alte Erfahrung, die in der letzten Zeit experimentell von Muthmann[1]) bestätigt wurde. In dieser Beziehung wäre es sehr inter-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1900.

essant, zu wissen, wie die Firma Chenal, Douilhet & Cie. das Thor von den anderen seltenen Erden trennt. In einem auf dem Kongress für angewandte Chemie gehaltenen Vortrage[1]) wurde nur mitgeteilt, dass man aus dem durch Schwefelsäure aufgeschlossenen Sande die seltenen Erden als Oxalate fällt und dass es, „nach dem nicht näher beschriebenen Verfahren gelingt, sogleich mindestens 70 % des vorhandenen ThO_2 zu erhalten". Es ist anzunehmen, dass man von der Eigenschaft des Ammoniumoxalats, Thoroxalat zu lösen, Gebrauch macht, wobei die Oxalate der übrigen seltenen Erden nur in geringem Masse in Lösung gehen.

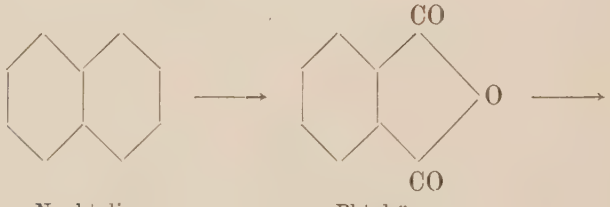
Natürlich herrscht auch in Deutschland mit seiner blühenden Leuchtgasindustrie eine sehr rege Thätigkeit auf diesem Gebiete. Eine ganze Anzahl Fabriken beschäftigt sich mit der Herstellung von Thor und Cernitrat, wir nennen: Riedel-Berlin, Kunheim & Cie., Berlin, Schuchardt-Görlitz u. s. w. Die letztere Firma verarbeitet allein täglich 500 bis 800 kg Monazit. Auch in der deutschen Ausstellung waren die seltenen Erden vertreten, eine Reihe von Präparaten zeigte die einzelnen Stadien der fraktionierten Trennung von Neodym und Praseodym, aber jene vollkommene Uebersicht über alle, selbst die seltensten Glieder jener Klasse chemischer Elemente, wie sie die Ausstellung von Chenal, Douilhet & Cie. gab, war nicht geboten.

Hatte nun auch die französische Abteilung mit der Ausstellung der genannten Firma zweifellos einen Erfolg erzielt, so fiel er doch wenig ins Gewicht, weil der Gesamteindruck der deutschen Kollektivausstellung ein so überwältigender war, dass die (ausserdem nur äusserliche) Ueberlegenheit auf einem Spezialgebiet nichts an dem vollständigen Sieg zu ändern vermochte. Dies kam natürlich besonders auf organischem Gebiete zum Ausdruck, dessen wichtigste Repräsentantin die Fabrikation der Teerfarbstoffe ist. Die Ueberlegenheit der deutschen Industrie auf diesem Gebiete ist jedermann bekannt, jede neue Ausfuhrstatistik gibt erneutes Zeugnis davon und die stolze Anzahl von wichtigen Zwischenprodukten und herrlichen Farbstoffen, die wir auf der Ausstellung antrafen, veranschaulichte diese Thatsache in treffender Weise. Wollten wir aber die Summe all der Schaustücke schildern, so müssten wir ein Kommentar zu einem grossen Teil der Schultz-Juliusschen Tabellen schreiben. Wir wollen uns drum bescheiden, nur von dem zu reden, was gegenwärtig im Brennpunkt des Interesses steht. Dies ist zweifellos der synthetische Indigo.

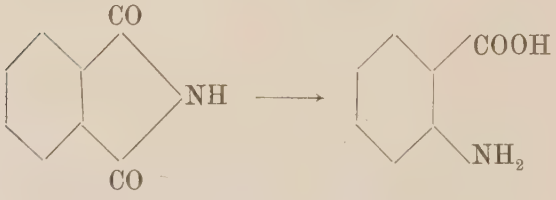
---

[1]) Zeitschrift für angew. Chemie 1900, 792.

„Indigo rein, künstlich!“ Mit diesen schlichten Worten wird die neue Errungenschaft deutscher chemischer Forschung eingeführt, der neueste Erfolg genannt, der die jahrzehntelange emsige Thätigkeit eines A. v. Bayer u. A. krönt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik, die Besitzerin der betreffenden Patente, benützt die „Heumannsche Synthese“ des Indigos, die von der Anthranilsäure, der o-Amidobenzoësäure ausgeht. Bislang war jedoch diese Anthranilsäure ein zu teures Produkt, als dass daraus erzeugter Indigo mit dem natürlichen hätte konkurrieren können. Nun, da es der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen ist, mittels rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Merkurisulfat, also auf sehr billige Weise, Naphtalin zu Phtalsäure zu oxydieren, ist auch die Erzeugung der Anthranilsäure über das Phtalimid hinweg mittels der Hofmannschen Reaktion auf ökonomischen Boden gestellt. Es dürfte von Interesse sein, die verschiedenen Fabrikationsstadien in kurzem Formelbilde hier zu wiederholen:

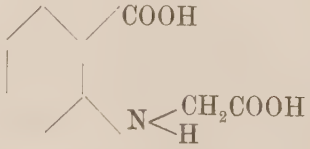


Naphtalin Phtalsäure

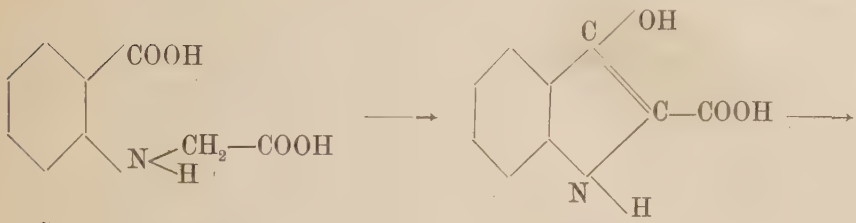


Phtalimid Anthranilsäure

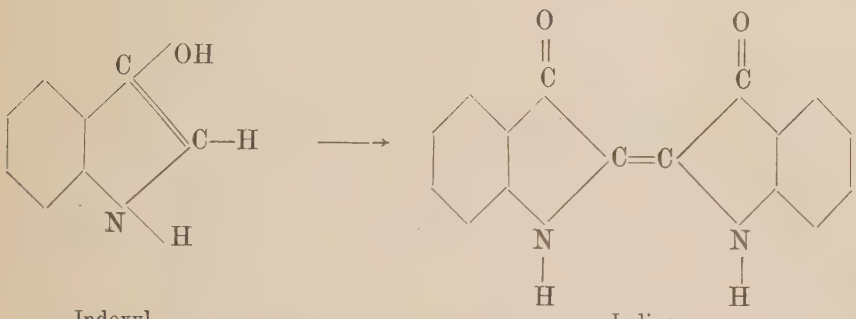
Die Anthranilsäure wird nun mit Monochloressigsäure kondensiert zu o-Carboxyphenylglykokoll,



das bei der Alkalischmelze und Einwirkung der Luft Indigblau gibt:



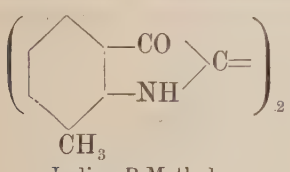
o-Carboxyphenylglykokoll — Indoxylsäure



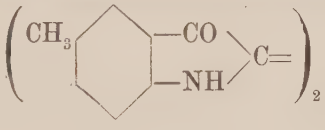
Indoxyl — Indigo.

Auf diese Weise ist das Naphtalin zum Ausgangspräparat für den künstlichen Indigo geworden, zu dem eine Anzahl billiger Operationen führen. Damit ist die fabrikatorische Erzeugung synthetischen Indigos auf einen wirtschaftlichen Boden gestellt, denn das Naphtalin ist das billigste Teerprodukt und lässt sich leicht in grosser Menge beschaffen.

Auch von Seiten der Franzosen liegt ein Fortschritt auf dem Gebiete der Indigosynthese vor. Die „Société chimiques des Usines du Rhône“ zu Lyon hat in der Mitte ihrer Ausstellungsvitrine einen besonderen Aufbau dem Indigo gewidmet. Wir sehen da o-Nitrotoluol, o-Nitrobenzaldehyd, Indigo, substituierte Nitroaldehyde,



Indigo-B-Methyle



Indigo-R-Methyle

u. s. w. Man sieht aus der Art der Zwischenprodukte, dass es sich um eine Anwendung der bereits im Jahre 1882 von v. Baeyer und Drewsen erschlossenen Synthese aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton handelt. An sich ist deren technische Verwendung schon alt. Schon seit 1893 bringt die Firma Kalle in Biebrich die Natriumbisulfit-

verbindung des aus Nitrobenzaldehyd und Aceton sich bildenden o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons als sogenanntes „Indigosalz Kalle“ in Handel. Seine einfache Verwendungsart hat ihm auch die ganze Zeit her Verwendung für feinere Druckzwecke gesichert, aber für Küpenfärberei konnte der so erzeugte Indigo nicht in Frage kommen, weil der o-Nitrobenzaldehyd bisher nur auf weitem und teurem Umwege zugänglich war. Diesen Uebelstand hebt nun eine Erfindung der genannten „Société chimiques des Usines du Rhône.“ Es ist dieser Firma gelungen, durch direkte Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure methylsubstituierte aromatische Körper in die entsprechenden Aldehyde überzuführen. So auch das o-Nitrotoluol. Durch diese Erfindung ist das Baeyer & Drewsensche Verfahren derart verbilligt, dass sich damit marktfähiger Indigo erzeugen lässt, vorausgesetzt, dass das o-Nitrotoluol billig und in genügender Menge zur Verfügung steht. Das ist aber für die französische Industrie bis jetzt nicht der Fall. Sie befindet sich noch nicht im Besitz eines geeigneten Verfahrens zur Erzeugung von o-Nitrotoluol. Das war auch der Grund, warum in der Ausstellung der Usines du Rhône die beiden Methylindigos und ihre Zwischenprodukte in den Vordergrund gestellt waren, da durch Nitrierung von Xylol leicht in Orthostellung nitrierte Produkte erhältlich sind. Die genannte Firma ist gezwungen, ihr Ausgangsmaterial aus Deutschland zu beziehen, wobei ganz abgesehen von den Transportkosten allein durch den Eingangszoll eine Verteuerung des Produktes um 15 Frs. pro 100 kg entsteht, während der Wert desselben 70 bis 80 Frs. beträgt. Da der künstliche Indigo eine derartige Verteuerung des Ausgangsmaterials kaum verträgt, hat die Fabrik eine Eingabe an den Finanzminister gerichtet, die um Aufhebung des Eingangszolls für o-Nitrotoluol bittet. Da die französische Zollgesetzgebung aber nur die Unterscheidung zwischen Teerbestandteilen, Zwischenprodukten und Teerfarben kennt, die Teerbestandteile frei einlässt, die Zwischen- und Endprodukte aber mit dem oben genannten Zollsatz belegt, kann dem Gesuch nur dann entsprochen werden, wenn der Zoll für die Zwischenprodukte überhaupt aufgehoben wird. Dazu ist in dem schutzzöllnerischen Frankreich wohl kaum Aussicht, und die mit der Behandlung betraute Parlamentskommission hat in diesem Sinne vorgeschlagen, den Zoll auf o-Nitrotoluol zu belassen, dafür aber den künstlichen Indigo in gleicher Weise wie das Alizarin zu verzollen. So werden sich die Usines du Rhône begnügen müssen, zunächst nur ihre substituierten Indigos zu erzeugen, wenn es nicht günstige Verträge gestatten, eingeführtes Nitrotoluol zu verwenden.

Solche Abmachungen scheinen jedoch zu bestehen. Die Farbwerke Höchst sind im Besitze mehrerer die Beyer-Drewsensche Synthese betreffender Patente, unter anderen auch auf methylierte Indigos. Da nun verlautet, die Farbwerke Höchst produzieren in neuerer Zeit grössere Mengen künstlichen Indigos, so dürfte wohl anzunehmen sein, dass eine Verständigung zwischen beiden Firmen erzielt ist.

Aber selbst, wenn es gelänge, die Herstellung des o-Nitrotoluols in rentabler Weise zu erreichen, so ist in Betracht zu ziehen, dass, wie Brunk in seinem gelegentlich der Einweihung des Hofmannhauses gehaltenen Vortrage[1]) anführte, gar nicht genügend Toluol erzeugbar ist, um mit dem daraus hergestellten Indigo dem natürlichen wirksame Konkurrenz zu machen, und so wird wohl die auf das billige Naphtalin (90 Mark die Tonne) gegründete Herstellungsweise siegreich aus einem etwaigen Kampfe hervorgehen. Es wird sich in der nächsten Zeit dasselbe Schauspiel unter unseren Augen vollziehen, wie wir es vor einem Vierteljahrhundert an dem Alizarin erlebt haben. Hier auf französischem Boden drängt sich unserer Erinnerung das Bild vom Siegeszug des künstlichen Krapps besonders deutlich auf.

Um die vordem nur wenig in Frankreich heimische Garanceindustrie zu heben, führte Napoleon die roten Hosen für die französische Infanterie ein. Der gesteigerte Bedarf brachte dem Krappbau einen raschen Aufschwung und bald bedeckten die Garancekulturen weithin die Fluren der südlichen Provinzen. Da ging aus den Händen von Gräbe & Liebermann das künstliche Alizarin hervor, das in kürzester Zeit den natürlichen Krapp aus seiner Position verdrängte.

Vor 1873	wurden ungefähr	25 000 000 kg	Garance geerntet,
1873	war die Ernte auf	23 000 000 kg	gesunken,
1875	„ „ „ „	14 000 000 kg	„
1877	„ „ „ „	20 000 000 kg	„
1878	„ „ „ „	500 000 kg	„

Heute ist der Krappbau in Frankreich zur vollständigen Bedeutungslosigkeit herabgesunken, auch künstliches Alizarin wird von Frankreich nicht erzeugt. Doch seine Regimenter tragen nach wie vor ihre roten Hosen, gefärbt mit deutschem Krapp!

Wie lange wird es dauern, bis sich derselbe Vernichtungsprozess für den natürlichen Indigo vollzogen haben wird? Schon sehen wir

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 1096.

ihn beginnen. Die bengalischen Indigokulturen haben bereits eine Einschränkung erfahren, die deutsche Ausfuhr hatte schon 1898 die Einfuhr beinahe erreicht (9 Tonnen gegen 10 Tonnen), und heute führt Deutschland mehr Indigo aus, als es einführt. So ist das bislang seiner Menge nach noch unverwertbare, missachtete Naphtalin zum Angelpunkt eines Verfahrens geworden, das im stande ist, uns viele Millionen, die vordem ins Ausland gegangen sind, im Lande zu erhalten und noch viel grössere Werte von aussen herein zu bringen.

Die Schwefelfarbstoffe, eine Novität auf dem Gebiet der Farbstoffe, haben von Frankreich ihren Ausgang genommen und zwar durch die Entdeckung des „Noir Vidal". Dieses war von der „Société Anonyme des Matières Colorantes & Produits chimiques de Saint-Denis à Paris ausgestellt, ebenso dessen unedler, schon sehr alter Verwandter: das durch Zusammenschmelzen „von Sägmehl, Kleie, Farbhölzerpulver etc." mit Schwefelalkalien erhaltene „Cachou de Laval." Die einfache Herstellungsweise dieser Farbstoffe, die in der Schmelze von irgendwelchen organischen Substanzen mit schwefelabgebenden Körpern oder mit Schwefel selbst besteht, forderte zu eifriger Anwendung der neuen Operationsmethode auf. Auch von Seiten Deutschlands erfuhr das neue Gebiet emsige Beackerung, während die übrigen Fabriken Frankreichs sich ebenfalls auf den neuen Artikel warfen. So kam es, dass kaum ein dem organischen Chemiker zugänglicher Körper der Schwefelschmelze entgehen konnte und damit in kurzer Zeit eine grosse Anzahl neuer Farbstoffe hervorgebracht wurden. Die so erzeugten Schwefelfarbstoffe sind substantive Baumwollfarbstoffe und werden in schwefelalkalihaltigem Bade ausgefärbt. Sie sind meist von brauner bis schwarzer Farbe, jedoch kommen auch blaue und grüne Nuancen vor. Auch Kakifarben sind aus der Schwefelschmelze hervorgegangen, und dürfte die gegenwärtige durch den Transvaalkrieg inaugurierte Mode mit zur weiteren Forschung nach Schwefelfarben angeregt haben. Ein hiehergehörender Farbstoff, der in letzter Zeit viel in Färberkreisen genannt wird, ist das Immedialschwarz von L. Cassella & Cie.

Von den übrigen Industriezweigen, die auf organischer Grundlage arbeiten, hebt sich in Frankreich besonders die Fabrikation von pharmazeutischen Präparaten, Heilmitteln etc. hervor. Besonders erwähnenswert sind die sehr schönen Alkaloidpräparate mehrerer französischen Firmen. Dass im Hinblick auf Frankreichs verfeinerte Kultur und die blütenreiche Flora seines Südens, sowohl die Fabrikation der ätherischen Oele als die synthetischer Parfüms eben-

falls hervorragend vertreten sind, braucht kaum besonders betont zu werden.

Das jüngste Glied chemischer Technik, die Elektrochemie war in einem besonderen Annex zur Ausstellung gebracht. Dank dem Reichtum an Wasserkräften ist die elektrochemische Industrie Frankreichs von hoher Bedeutung. Ganz besonders wird die Fabrikation von Calciumcarbid gepflegt, für welchen Zweck zu Beginn der Ausstellung 10000 PS nutzbar gemacht wurden, jedoch Ende 1900 50000 PS zur Anwendung kommen sollen. Demgegenüber tritt die Aluminiumfabrikation mit nur 5000 PS stark zurück. In dem genannten Annex herrschten die Produkte des elektrischen Ofens stark vor. Die Körper, die die Untersuchungen Moissans und seiner Schüler zu Tage gefördert haben, waren alle vertreten: Die Carbide der verschiedensten Elemente, sogar der seltenen Erden: Cer, Lanthan, Neodym etc., ferner weisses Calcium und künstlicher Graphit. Der letztere wird jetzt von der durch ihr Carborundum rühmlichst bekannten Firma Acheson technisch erzeugt. Der schon oben genannte Kupferfluorapparat war zeitweise im Betrieb. Man sprach davon, das Fluor im grossen herstellen und in den Handel bringen zu wollen. Bezüglich der Art der Anwendung war jedoch nichts in Erfahrung zu bringen. Auch die Fabrikation des Calciumcarbids wurde vorgezeigt und zwar in einem Bullier-Ofen. Dass aber der Betrieb ein sehr rationeller gewesen wäre und das Produkt, das von Zeit zu Zeit abgestochen wurde, hochprozentiges Carbid dargestellt hätte, können wir mit dem besten Willen nicht behaupten. Auch ein Moissanscher Versuchsofen in seiner bekannten historischen Form war im Betrieb vorgeführt, ebenso wie einige Versuche mit dem Goldschmidtschen Verfahren zur Erzeugung hoher Hitzegrade. Es dürfte kaum eine Zeitschrift geben, die nicht über die letzteren berichtet hat, und so können wir uns auf die Mitteilung beschränken, dass die Inhaber der Goldschmidtschen Erfindung nicht nur hier, sondern auch in der deutschen Kollektivausstellung der chemischen Industrie wie auch in deutschen Minen in umfassender Weise vertreten waren. Sie hatten mächtige Blöcke schwer reduzierbarer Metalle in kohlefreier Qualität, ebenso deren Legierungen unter sich und mit anderen Metallen ausgestellt, wie Mangankupfer, Ferrotitane mit 20 bis 25% Ti, Ferromangan, Boromangan mit 25% Bo etc.

Mit besonderen Opfern wurde die Erzeugung von Ozon vorgeführt und zwar im Hinblick auf seine Verwendung zur Sterilisation von Trinkwasser. Diese Idee ist nicht neu. Der holländische Baron

Tyndall beschäftigt sich mit dem Problem schon seit einer Reihe von Jahren, ohne irgend einen nennenswerten Erfolg erzielt zu haben. Ebensowenig hat die Versuchsanlage von Siemens & Halske in Martinikenfelde bei Berlin bisher einen durchschlagenden Erfolg erzielt. Der auf der Weltausstellung vorgeführte Apparat von Marmier & Abraham ist in Lille im Betrieb. Gerade auf diese Anlage berufen sich die Verfechter der Wasserreinigung mittels Ozon und doch ist über die Rentabilität der genannten Anlage weder im guten noch im schlimmen Sinne etwas zu erfahren gewesen. Während die Siemensschen Apparate aus einer grossen Anzahl kleiner Ozonisatoren bestehen, enthält der von Marmier & Abraham nur ein Elektrodenpaar. An den letzteren sitzen zwei mächtige Glasplatten, zwischen denen die zu ozonisierende Luft durchstreicht. Die Ozonproduktion des Apparates war eine enorme und selbst im Freien war das Ozon in weitem Umkreise durch den Geruch wahrnehmbar. Leider war der Stromverbrauch nicht abzulesen. Dass man mit einem so kräftigen Oxydationsmittel, wie dem Ozon, Krankheitserreger töten kann, ist einleuchtend, aber um grobe Verunreinigungen zu verbrennen, ist das Ozon denn doch etwas zu teuer. Und wenn man einmal filtriert, warum soll man das Wasser nicht gleich mittels des Filters trinkfähig machen, wie dies doch erfahrungsgemäss so leicht gelingt und tausendfältig geübt wird.

Unabhängig vom elektrochemischen Annex hatte das Acetylen seinen Platz gefunden und zwar an drei Stellen. Im Betrieb befanden sich die Apparate zur Beleuchtung des Seineufers oberhalb dem Pont Alexander III. und in einer besonderen Ausstellungshalle in dem hauptsächlich dem Verkehrswesen gewidmeten Annex im Bois de Vincennes. Die Ausstellung bot wenig Erfreuliches. Das Ausland war beinahe vollständig fern geblieben und ob die französische Industrie eine vollwertige Vertretung gefunden hatte, ist, wie die Umstände vermuten lassen, fraglich. Das, was zur Schau geboten wurde, liess einen Rückstand in der Beziehung erkennen, dass die Apparate, die nach dem mehr und mehr sich einbürgernden „Einwurfsystem“ arbeiten, in verhältnismässig geringer Anzahl auftraten, wie auch fast nichts von Reinigern zu sehen war. An Brennern waren keine Neuheiten geboten. Nur einige Spezialitäten sind zu nennen: einerseits die „Spulapparate“ für Wagenbeleuchtung, bei denen mit Zucker gemengtes Carbid verwendet wird, um das entstehende Calciumoxyd zu lösen und so die bei diesen Apparaten so lästig sich bemerkbar machende Nachentwickelung zu verhüten. Andererseits hatte die

Compagnie Française de l'Acétylène dissous die bekannten Acetonlösungen von Acetylen vorgeführt. Diese Lösungen befanden sich in eisernen mit Kieselgurziegeln ausgefütterten Flaschen unter starkem Druck[1]). Mehr als diesen beiden Anwendungsformen des Acetylens dürfte dem Acetylenglühlicht eine Zukunft beschieden sein, das mehrfach ausgestellt war. Es mag als ein unsinniger Umweg erscheinen, das an sich glänzend helle Acetylen zu entleuchten, um den Auerstrumpf zum Glühen zu bringen. Jedoch wird von verschiedenen Seiten angegeben, dass dadurch eine Gasersparnis von 30—60 % erzielt würde.

Mit unserem Ausflug nach dem Bois de Vincennes wollen wir unsere Streifzüge nach in chemischer Beziehung merkwürdigen Schaustücken der Weltausstellung beschliessen und nur noch einige Worte der Anordnung der verschiedenen Abteilungen widmen. So schön und interessant die Ausstellungen einzelner Firmen der französischen Abteilungen waren, ebenso unübersichtlich war das ganze angeordnet. Man hatte wahrlich Mühe, sich durch Schränke voll Senf, antiasthmatischem Papier, Tarantaline, Eukalyptuspräparaten und Stiefelwichse hindurchzusehen, um ein Bild von der eigentlichen chemischen Industrie zu bekommen. Mit Ausnahme weniger Firmen hatten die chemischen Industrieen Englands und Amerikas nicht die Vertretung gefunden, die der hervorragenden Bedeutung derselben entsprechend gewesen wäre. So kam es, dass die prachtvolle deutsche Ausstellung einen unbestrittenen Sieg errang, der verdient war durch die wunderbar vollständige Vorführung der Leistungen unserer chemischen Industrie. Der Abstand jedoch, mit dem die deutsche chemische Ausstellung die der anderen Länder überragte, darf nicht identifiziert werden mit dem Vorsprung, den die Industrie selbst vor denen fremder Nationen etwa hätte.

In 8 Abteilungen wurde ein glänzendes Bild aller in Deutschland geübter Zweige chemischer Thätigkeit entworfen: Die Industrie der Salze, Säuren und Alkalien, sowie der künstlichen Düngestoffe, die Industrieen der verschiedensten Präparate, die der Mineral- und Pigmentfarbstoffe, des Leims und der Gelatine, die Industrie der Teerdestillation und der künstlichen organischen Farbstoffe, die der ätherischen Oele und Riechstoffe, die Industrie der Apparate und Gerätschaften für Laboratorien und chemische Fabriken, sie alle hatten ihre Produkte im Rahmen der Kollektivausstellung vorgeführt. Je

[1]) Ein Manometer zeigte 10 Atm.

ein Obmann leitete die Zusammenstellung einer Abteilung, ohne die Herkunft der einzelnen Erzeugnisse zu nennen. Durch diese Massregel waren sowohl Unvollständigkeiten wie Wiederholungen vermieden. In einem gemeinsamen Sammelkataloge hatten die an der Ausstellung beteiligten Firmen Mitteilungen im einzelnen über ihre Erzeugnisse, Rohmaterialien, Hilfsmittel, Arbeiterfürsorge und endlich über die Geschichte ihres Werkes gemacht und Otto N. Witt hat eine Geschichte der deutschen chemischen Industrieen im allgemeinen und besonderen für diesen Katalog geschrieben, der unentgeltlich an die Interessenten abgegeben wurde. Er ist auch im Buchhandel erschienen. Otto N. Witt ist bekanntlich nicht nur ein hervorragender Chemiker, sondern auch ein liebenswürdiger Schriftsteller, seine gewandte Feder erfreut sich in allen naturwissenschaftlichen Kreisen einer ganz besonderen Sympathie, und es bedarf wohl nur dieses Hinweises, um bald den genannten Katalog in den Händen vieler Chemiker zu sehen.

Wie ein lebendes Bild in schönen Farben und feinen Gruppierungen mutete diese Ausstellung an. Man fühlte, die Leute, die dies vollbracht haben, sind nicht nur hervorragende Fachleute, sondern Männer von feinem, ja künstlerischem Gefühl. Dies kommt in jeder Einzelheit der Zusammenstellung und Gruppierung zum Ausdruck, jedes Schaustück ist nur da, um das benachbarte hervorzuheben, das feurige Grün nur um ein ebensofeuriges Rot noch mehr zum Ausdruck zu bringen und so fort. Zu dieser Anordnung kommt noch der Eindruck der feinen geschmackvollen Schränke und der bildnerische Schmuck einer Bronzegruppe: Ein einfacher Bergmann reicht den auf einem mächtigen Steinsalzblock sitzenden Figuren der reinen und angewandten Chemie ein Stück Steinsalz zur weiteren Verarbeitung hinauf. Ueber dem Ganzen schwebt der Genius des Erfolgs, die Arbeit aller segnend.

So ist diese Gruppe nicht allein die Verkörperung der bisherigen Thätigkeit der deutschen chemischen Industrie, sondern soll uns auch das Wahrzeichen sein für unser künftiges Thun und Lassen: Solange noch ein treuer fleissiger Arbeiterstand die Gaben der Natur aus dem Schoss der Erde schürft, solange die chemische Technik in enger Fühlung und fröhlichem Wettbewerb mit der reinen Wissenschaft die nutzbringende Verwendung jener Gaben erstrebt, solang wird auch auf unserer Arbeit der Segen ruhen, der uns Erfolge wie bisher schenkt zu Nutz und Frommen unseres gesamten Volkes!

Das Wollfett,

seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung[1]).

Von

Prof. **Ed. Donath** und Ing.-Chemiker **B. M. Margosches** in Brünn.

Mit 14 Abbildungen.

Die Kenntnis des Wollfettes, welches die Wolle bezw. das Haar der Schafe und Ziegen nebst anderen Bestandteilen umhüllt, ist eine sehr alte. Schon Dioscorides gibt in seiner „Materia medica" ein ziemlich umständliches Verfahren für die Herstellung, und Cajus Plinius Secundus berichtet ausführlich im 29. Buche seiner Naturgeschichte über die Gewinnung, Eigenschaften und Anwendung des Wollfettes. (Siehe die Uebersetzung der betreffenden Stelle von G. C. Wittstein in der Abhandlung „Rohes Wollfett und Lanolin". Chem. Ind. 1894, p. 149.)

Verschiedene Werke des 16. Jahrhunderts[2]), so die Kölner

[1]) Die zugenommene technische Bedeutung des Wollfettes hat uns schon vor längerer Zeit veranlasst, eine monographische Bearbeitung desselben für die vorliegende Sammlung „Chemischer und chemisch-technischer Vorträge" in Angriff zu nehmen und haben wir eine solche beim Herausgeber derselben, Herrn Prof. Dr. Felix B. Ahrens, schon am 11. Oktober 1898 angemeldet. Durch verschiedenfache Umstände hat sich die Beendigung dieses „Vortrages" verzögert, und inzwischen gelangte in allerletzter Zeit eine sehr schätzbare Arbeit von Dr. W. Herbig (Chemnitz i. Sa.), der sich ja bekanntlich selbst um die Erforschung des Wollfettes sehr verdient gemacht hat, „Die Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien" durch die Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie in die Oeffentlichkeit. Unsere, in einem grösseren Rahmen gehaltene Arbeit, war um diese Zeit nahezu schon völlig abgeschlossen, und haben wir dieselbe nur soweit es uns noch möglich war berücksichtigt.

[2]) Vulpius, Archiv Pharm. 1888, 489. Chem. Ztg. Rep. 1888, 202. Siehe auch Husemann, Seifenfabrikant 1897, 861.

Pharmakopöe vom Jahre 1568, beschäftigen sich mit dem Wollfett (Oesypum), und noch bis 1720 wurde es als besonders vorzügliches Mittel gegen Hautausschläge, Geschwüre, Flechtenbildungen in einzelnen Pharmakopöen beschrieben. Vom Beginn des 18. Jahrhunderts jedoch verschwindet es immer mehr und mehr in der Litteratur; und erst Mitte des 19. Jahrhunderts hat es wieder die Aufmerksamkeit in höherem Masse auf sich gelenkt, so dass man thatsächlich von einer Art von Wiederauffindung des Wollfettes in unserer Zeit sprechen kann [1]). Chevreul studierte 1856 seine nähere Zusammensetzung, und 1867 wurde die Aufmerksamkeit der grossen technischen Bedeutung des Wollfettes vorzugsweise durch die ausführliche Arbeit Vohls [2]) „Abscheidung und Benützung der Fette aus den Seifenwässern der Tuch- und Wollwarenfabriken" wachgerufen.

Hartmann machte 1868 nähere Mitteilungen über die Zusammensetzung des Wollfettes, O. Braun beschäftigte sich vorzugsweise mit der Reinigung des dargestellten Fettes, Liebreich wies auf seine grosse Bedeutung in therapeutischer Hinsicht hin, und besonders die Firmen Benno Jaffé und Darmstädter in Martinikenfelde, sowie die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen [3]) haben durch die technische Ausbildung der Reinigungsverfahren dann wesentlich zur Einführung des Lanolins beigetragen [4]).

Das Wollfett hat dann später seitens der Industrie eine immer ausgedehntere Berücksichtigung und Anwendung gefunden, so dass eine grössere Zahl von Etablissements sich mit der Herstellung und Reinigung, und eine grosse Zahl von Forschern mit der Aufhellung der chemischen Natur desselben beschäftigen.

Da nun einerseits die auf seine chemische Zusammensetzung und Analyse, andererseits die auf seine Gewinnung, sowie auf seine Verwendung bezüglichen zahlreichen Mitteilungen in den verschiedensten Gebieten der Litteratur zerstreut sind, so haben wir es unternommen, dieselben zu einer einheitlichen Monographie zusammenzustellen, wobei jedoch der Gewinnung und Verwertung des eigentlichen Wollschweisses.

---

[1]) Bornemann, Chem. Revue 1900, 41.

[2]) Dinglers Journ. **185**, 465. Wagners Jahresb. 1867, 705.

[3]) Chemische Industrie 1897, 90; Historisches über die beiden oben genannten Fabriken siehe später.

[4]) Diesbezüglich hat allerdings zwischen H. W. Langbeck und der Firma B. Jaffé und Darmstädter (siehe Chemikerzeitung 1895, p. 265 und 311, Rubrik: Korrespondenz) eine Erörterung bezüglich der Priorität stattgefunden.

da dieselben bereits mehrfach litterarisch eingehender behandelt wurden, verhältnismässig wenig Berücksichtigung gewidmet wurde.

Nachdem die Industrie des Wollfettes eine jüngere ist und deshalb wenig unmittelbare Mitteilungen aus der Praxis vorliegen, so waren wir häufig bei Besprechung der Gewinnung, Reinigung und Verwertung des Wollfettes auf Patentschriften angewiesen, welche bekanntlich mitunter an Klarheit zu wünschen übrig lassen.

Wir wollen im folgenden zunächst das Ausgangsmaterial, die Wolle, in ihrer Beschaffenheit, sodann die Entfettung und Entschweissung derselben, die Gewinnung und Reinigung des Wollfettes, seine Zusammensetzung, Untersuchung und Eigenschaften und endlich seine Verwertung einer Besprechung unterziehen.

I. Die Wolle.

Die Wolle [1]), die wichtigste tierische Faser, besteht aus gekräuselten Haaren, die zum Schutze der Haut des Schafes (Ovis aries) als Bedeckung dienen; infolge ihrer Kräuselung bildet die Wolle auch nach der Trennung von dem Körper des Tieres durch die Schur eine mehr oder minder zusammenhängende Masse, das Vliess; ausserdem unterscheidet sich die Wolle von den eigentlichen „Haaren" durch grössere Biegsamkeit und Elastizität; der Kern ist bei der Wolle vom Mark frei und enthält statt des letzteren eine zarte Masse spindelförmiger Zellen.

Die anatomische Struktur der Wolle ist eine äusserst charakteristische. Jede Faser ist aus einer Unzahl von Epithelialzellen aufgebaut und zeigt sich bei mikroskopischer Betrachtung aus 2 bis 3 Teilen bestehend (Fig. 1 u. 2).

1. Die äusseren Zellen, welche als dünne, hornartige Platten oder Schuppen in unregelmässiger Gestalt erscheinen und nebeneinander dachziegelförmig oder zapfenartig gelagert sind.

2. Die Rindensubstanz der Wollfaser, welche öfters den ganzen inneren Teil der Faser ausmacht, aus schmalen, spindelförmigen Zellen von mehr oder weniger hornartigem Charakter bestehend.

---

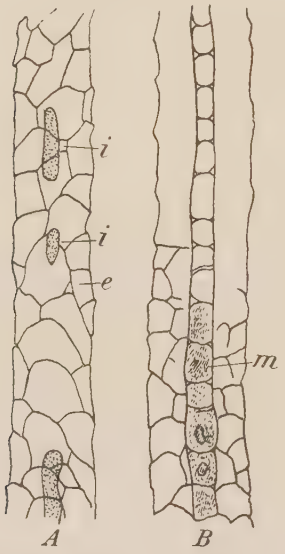
[1]) Hummel-Knecht, Färberei und Bleicherei der Gespinstfasern, Berlin 1891. R. Möhlau, Organische Farbstoffe, Dresden 1890. v. Höhnel, Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe 1887. H. Focke, Archiv der Pharm. **224**, 609. Wagners Jahresb. 1886, 893. Kohlschmidt, Landw. Jahrbuch 1889 Heft 6. Wagners Jahresb. 1890, 1100 etc.

3. Manchmal findet sich noch ein zentraler oder markiger Teil, würfelförmige Zellen, deren An- oder Abwesenheit von verschiedenen Umständen, wie Rasse, Gesundheit etc., abhängt.

Fasern, welche diese würfelförmigen Zellen besitzen, sind steif und zerbrechlich, und es scheinen bei den besten Qualitäten diese Markzellen zu fehlen.

Nahrung, Klima, wie auch Zucht der Schafe beeinflussen in

Fig. 1.



Wolle (Leicester-Wolle). e Schuppen, m Markcylinder, i Markinseln. (Nach v. Höhnel.)

Fig. 2.

Wolle (Merino-Wolle). (Nach v. Höhnel.)

hohem Masse die Qualität der Wolle [1]). Die Wolle besitzt in hohem Grad die Eigenschaft, Feuchtigkeit [2]) aus der Atmosphäre anzuziehen; so nimmt sie in feuchter Atmosphäre bis 50 % Wasser auf. Man ist der Meinung, dass das Wasser die intracellularen Räume ausfüllt, die im trockenen Zustande Luft enthalten, und haben diesbezügliche Versuche [3]) ergeben, dass bei ungewaschener Wolle die Feuchtigkeits-

[1]) Die edelste Wolle gibt das Merinoschaf; der günstigste Boden für das Schaf ist Australien, Süd-Afrika und Süd-Amerika.

[2]) W. Chludsinsky, Landw. Versuchsstationen **32**, 115. Wagners Jahresb. 1885, 959.

[3]) Wilhelm, Zentralblatt für Landeskultur 1865 Nr. 35. Rhode, Zeitschrift des Vereines der Wollinteressenten Deutschlands 1870, I. 13. Wagners

menge zu der Menge der enthaltenen Fettsubstanzen im umgekehrten Verhältnis steht, während der Feuchtigkeitsgehalt der gewaschenen Wolle von der Anordnung der Zellen abhängt, und zwar findet sich der grösste Feuchtigkeitsgrad bei denen, die die loseste Zellenanordnung besitzen.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Wolle ist zu unterscheiden zwischen der eigentlichen Fasersubstanz (20 bis 40 % der Wolle) und den dieselbe einhüllenden Fremdsubstanzen. Letztere bestehen teilweise aus mechanisch anhängenden Verunreinigungen, zum grössten Teil aber werden dieselben vom Tiere abgesondert und bilden den sogenannten Wollschweiss.

Die chemische Zusammensetzung der Wollfaser ist bei den verschiedensten Sorten eine verschiedene; die Differenzen sind aber keine erheblichen. F. Stohmann und H. Langbein[1]) haben nebst vielen anderen[2]) die Elementaranalyse einer Wollfaser durchgeführt und sind dieselben zu folgenden Resultaten gelangt:

Kohlenstoff	50,20 %
Wasserstoff	6,72 „
Stickstoff	16,54 „
Schwefel	3,70 „
Sauerstoff	22,84 „

Dieselben Verfasser bestimmten auch mit der Berthelotschen Bombe die Verbrennungswärme der betreffenden Wollfaser, die sich zu 5510 cal. ergab.

Als wesentlicher Bestandteil der Wollfaser wird das Keratin angesehen, ein der Substanz des Hornes und der Federn nahestehender Proteïnkörper. Charakteristisch für denselben ist der nie fehlende, wenn auch variierende Schwefelgehalt, dessen Nachweisung durch Behandeln der Wolle mit kochender alkalischer Bleilösung[3]) für die

---

Jahresb. 1869, 545. Auch Märcker stellte, gelegentlich der Untersuchungen „Ueber die Zusammensetzung der in den Wollwaschanstalten gewaschenen Wolle“ (Zentralblatt für Agrik.-Chemie 1875, 357), eine Wechselbeziehung zwischen Fett- und Hygr.-Feuchtigkeitsgehalt fest, und zwar kompensieren sich dieselben in der Art, dass überall, wo ein hoher Fettgehalt vorhanden, ein verhältnismässig niedriger Feuchtigkeitsgehalt und umgekehrt. Wagners Jahresb. 1875, 934.

[1]) Journal f. prakt. Chemie **44**, 336.

[2]) Scherer, Ure, Goerard, Ulbricht, Märcker und Schulze etc.

[3]) Wie aus durchgeführten Analysen von Chevreul, Mulder, Scherer, Goerard, Reich, E. v. Bibra, Grothe (Wagners Jahresb. 1863, 584) und anderen zu ersehen, scheint der Schwefelgehalt der Wollfaser innerhalb ziemlich

Erkennung der Schafwollfaser in gemischten Geweben von Wichtigkeit ist.

Auf 130° erhitzt[1]), fängt Wolle an, sich unter Abgabe von Ammoniak zu zersetzen, während bei 140 bis 150° auch schwefelhaltige, flüchtige Produkte sich entwickeln. Mit 10%iger Glycerinlösung getränkte Wolle zersetzt sich erst bei höherer Temperatur.

In die Flamme gehalten, verbrennt die Wolle mit Schwierigkeit, und es wird dabei der bekannte Geruch nach verbrannten Federn erzeugt. Die Faser scheint während des Verbrennens zu schmelzen, indem sich am Ende derselben ein Kügelchen porösen Kohlenstoffs bildet. Der trockenen Destillation unterworfen, werden Produkte erhalten, die viel kohlensaures Ammonium enthalten, und auch durch diese Reaktion unterscheidet sich die Wolle von allen anderen vegetabilischen Fasern.

Was das Verhalten der Wolle gegen chemische Agentien betrifft, sei folgendes erwähnt:

Wasser löst unter Druck bei 200° die Wolle vollständig auf; aber auch schon durch anhaltendes Kochen wird die Zugfestigkeit und der Glanz der Faser nicht unerheblich vermindert, weshalb das Erhitzen beim Waschen möglichst wenig ausgedehnt werden darf.

Gegen verdünnte Säuren ist die Wolle nach Untersuchungen Wiesners ausserordentlich widerstandsfähig, konzentrierte verwandeln dieselbe in Zersetzungsprodukte; es entstehen hiebei Schwefelwasserstoff, Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure), ferner Spaltungsprodukte dieser Säuren, wie Ammoniak, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. Chlor und Chlorkalk wirken rasch zersetzend; daher bedient man sich der schwefligen Säure als Bleichmittel für die Wolle.

Das Keratin — der Hauptbestandteil der Wolle — wird durch ganz verdünnte Alkalien beim Erwärmen gelöst und bei längerer Einwirkung in Amidosäuren, Fettsäuren, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerlegt.

Verdünntes Ammoniak wirkt in der Kälte gar nicht, kohlensaure Alkalien in verdünnten Lösungen und unter 50° nicht schädlich.

---

weiter Grenzen (0,8 bis 3,8%) zu schwanken (Wagners Jahresb. 1870, 571). Durch Behandlung mit Kalkmilch lässt sich der Schwefel grösstenteils entfernen, man vermutet daher, dass derselbe kein wesentlicher Bestandteil des Keratins, sondern eine diesem beigemischte Substanz ist.

[1]) Hummel-Knecht, Die Färberei und Bleicherei der Gespinstfasern 1891, 24.

in konzentrierter Lösung dagegen beim Erhitzen zerstörend, neutrale Seifen selbst in der Wärme sehr wenig ein.

Mit Barytwasser behandelt, setzt sich die Wolle in Lanuginsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ um, deren Verhalten gegen Farbstoffe, nach Untersuchungen von Knecht, bemerkenswert ist. Eine kalte ammoniakalische Kupferoxydlösung hat keine Wirkung auf die Wollfaser, während sich dieselbe in heisser auflöst.

Chevreul erhielt bei der Untersuchung einer bei 100° getrockneten Merinowolle, indem er zuerst mit destilliertem Wasser und nachher mit Alkohol dieselbe behandelte, folgende Resultate:

Durch Wasser entfernbar:	
Schweiss[1]) (in destilliertem kalten Wasser löslich)	32,74 %
(darin enthalten erdige Bestandteile	26,06 „)
Durch Alkohol entfernbar:	
Fettsubstanzen	8,57 „

Statt der nach Chevreul vorgenommenen Wasserextraktion, bei welcher ausser den Seifen auch ein Teil des unverseiften Fettes entfernt wird, indem derselbe mit den fettsauren Salzen eine Emulsion bildet, ist es zweckmässiger, die Bestandteile der Rohwolle so zu trennen, dass man zuerst durch Extraktion der getrockneten Wolle mit Aether die eigentlichen Fettsubstanzen entfernt und die dabei auch in Lösung gehenden Mengen fettsaurer Salze durch mehrmaliges Ausziehen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur trennt.

Auf diese Weise lassen sich in der Wolle folgende Substanzen unterscheiden und trennen: 1. Wollfett (löslich in Aether), 2. Wollschweiss (löslich in Wasser und teilweise in Alkohol) und 3. Wollfaser, Kot etc. Wollfett und Wollschweiss begreift man zusammen unter dem Namen „Fettschweiss".

Es seien nun, bevor wir zur Besprechung des Wollschweisses übergehen, im folgenden Analysen von Wollen verschiedener Abstammung angegeben[2]):

---

[1]) In der Regel enthalten die feineren Sorten mehr Schweiss als die gröberen; dasselbe gilt auch bezüglich des Fettgehaltes, nach A. Stöckhardt (Chem. Ackermann 1861, 58). In dieser Abhandlung sind auch Angaben über den Fettgehalt der verschiedenen Körperteile des Schafes gemacht, Wagners Jahresbericht 1860, 467; bezüglich der Abscheidung des Kalis sei bemerkt (Ost, Lehrb. der chem. Technologie, Hannover 1900, 120), dass dieselbe mit der Ernährung und Wollbildung im Zusammenhange steht; feinere Wolle enthält mehr, geringere Wolle und diejenige schlecht genährter Schafe weniger Kali.

[2]) Wagners Jahresb. 1879, 985.

		I. Wolle eines in der Ebene gezogenen Schafes	II. Wolle des Vollblut-Rambouillet-Schafes	III. Pechschweiss-Wolle[1])
	Feuchtigkeit	23,48 %	12,28 %	13,28 %
	Wollfett	7,17 „	14,66 „	34,19 „
Durch successive Extraktion	Löslich in Wasser (Wollschweiss)	21,13 „	21,83 „	9,76 „
	Löslich in Alkohol	0,35 „	0,55 „	0,89 „
	Löslich in verdünnter Salzsäure	1,45 „	5,64 „	1,39 „
	Löslich in Aether und Alkohol	0,29 „	0,57 „	—
	Reine Wollfaser	43,20 „	20,83 „	32,11 „
	Unlösliche Verunreinigungen	2,93 „ [2])	23,64 „	8,38 „

Die Analysen I und II wurden von Märcker und Schulze[3]). III von Schulze und Barbieri[4]) durchgeführt.

Die letzteren vergleichen die Zusammensetzung der gewöhnlichen Wolle mit der Pechschweissigen; dabei zeigt sich, dass letztere viel mehr Fett enthält; ferner enthält der Auszug der gewöhnlichen Wolle beträchtliche Mengen von Kaliseifen im Gegensatz zu dem der Pechschweissigen, der nur geringe Mengen enthält. Die genannten Forscher sind der Meinung, dass die in der Rohwolle enthaltenen Seifen bei der Flusswäsche die Ablösung des Fettes und des Schmutzes von der Wollfaser in hohem Grade begünstigen. Aus dem Mangel an Seifen und der gleichzeitigen Ueberladung mit Fett erklären sie sich daher die Eigenschaft der pechschweissigen Wolle, durch Waschen mit Wasser unvollständig von Fett und Schmutz befreit zu werden.

Die Angabe einer Merinowollenanalyse, nach einer anderen Richtung, rührt von Ed. Heiden[5]) her:

Wasser	10,443 %
Fett	27,018 „

[1]) Die Bezeichnung dieser Wolle rührt von der Eigenschaft, im ungewaschenen Zustande klebrig sich zu fühlen, her.

[2]) Der Schmutzgehalt der Landschafwolle ist deshalb ein geringer, weil die Tiere Fütterungsversuche halber, ausschliesslich in geschlossenen Räumen gehalten wurden.

[3]) Journal f. prakt. Chemie **108**, 193. Wagners Jahresb. 1870, 563.

[4]) Journ. f. Landw. 1879, 125.

[5]) Landw. Versuchsstat. 1866, **8**, 450. Wagners Jahresb. 1867, 555.

Reine Wolle . .	59,597 %
Asche	1,028 „
Sand	1,914 „

In 100 Teilen Asche dieser Wolle fand er:

Eisenoxyd	17,61 %
Kalk	23,91 „
Magnesia	5,81 „
Kali	18,54 „
Natron	2,64 „
Kohlensäure . . .	3,03 „
Chlor	0,79 „
Phosphorsäure . .	3,66 „
Kieselsäure . . .	24,57 „

Neuere Daten über den Gehalt von Wollsorten verschiedener Abstammung an Fett teilt, neben anderen, Herbig mit[1]):

Rohwolle	aus Neu-Seeland	enthält bei	16,6 % Fett
„	vom australischen Festland . .	„ „	16 „ „
„	aus Südamerika (Buenos-Ayres) .	„ „	13,2 „ „
„	aus Russland (Schweisswolle) . .	„ „	6,6 „ „

*

Nach den Untersuchungen von Vauquelin[2]), Chevreul[3]), Ulbricht und Reich[4]), Hartmann[5]) und anderen besteht der in Wasser lösliche Anteil der in der Wolle natürlich vorkommenden Verunreinigungen, nämlich der Wollschweiss, hauptsächlich aus den Kaliumsalzen der Oelsäure und der Stearinsäure, wahrscheinlich aber auch anderer nicht flüchtigen Fettsäuren, enthaltend daneben noch kleinere Mengen von Kaliumsalzen einiger flüchtigen Fettsäuren, wie die Essigsäure und Valeriansäure, sowie Kaliumchlorid, phosphorsaure und schwefelsaure Salze, Ammoniumsalze etc.

Das Waschwasser der rohen Wolle reagiert in den meisten Fällen alkalisch, da dasselbe kohlensaures Kali enthält[6]); es gibt aber

---

[1]) Dinglers Journ. **292**, 44 (1894).

[2]) Annales de Chimie, Tafel XLVII.

[3]) Compt. rend. **42**, 130; **62**, 1015. Polyt. Centralbl. 1857, 142.

[4]) Preuss. Annalen der landw. Monatsbl. **49**, 122. Wilda, Landw. Zentralblatt 1867, 1, 434.

[5]) Ueber den Fettschweiss der Schafwolle. Inaug.-Dissert. Göttingen 1868.

[6]) Die Alkalinität des Waschwassers scheint, nach Hummel (Die Färberei und Bleicherei der Gespinstfasern, Hummel-Knecht, Berlin 1891, 30), auch durch die Gegenwart organischer Kalisalze bedingt zu sein.

auch Wässer, bei denen, wie Untersuchungen gezeigt haben, der Gehalt an kohlensaurem Kali gänzlich fehlt und in welchem beträchtliche Mengen von Kaliseifen enthalten sind.

Um die Entstehung dieser Seifen und das Verschwinden des kohlensauren Kali zu erklären, pflegt man anzunehmen: das kohlensaure Kali werde von den Schweissdrüsen als solches abgesondert, wirke aber nachher verseifend auf das Wollfett, so dass dadurch die Menge der in den Wollwaschwässern enthaltenen Kaliseifen vermehrt und daher das öftere Auftreten der neutralen Reaktion [1]) verursacht werde.

Mit dieser Hypothese würde nach Schulze [2]) im Einklang stehen, dass ein Teil des Cholesterins (und vielleicht auch des Isocholesterins) im Wollfett im freien Zustande vorhanden ist.

Man würde also nach Schulze anzunehmen haben, dass dieser Teil bei der durch Einwirkung des Schweisses erfolgten partiellen Verseifung des Wollfettes aus seinen Verbindungen mit den Säuren abgeschieden wurde.

Die Lösung des ausgezogenen Wollschweisses enthält nach dem Eindampfen und Trocknen ungefähr 60 % organische Substanzen und 40 % mineralische Bestandteile (ohne Kohlensäure).

Die Wollschweissasche hat nach M. Märcker und E. Schulze [3]) folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kali	58,94	63,45
Natron	2,76	Spuren
Kalk	2,44	2,19
Magnesia	1,07	0,85
Eisenoxyd . . .	Spuren	Spuren
Chlor	4,25	3,83
Schwefelsäure . .	3,13	3,20
Phosphorsäure . .	0,73	0,70
Kieselsäure . . .	1,39	1,07
Kohlensäure [4]) . .	25,79	25,34

Maumené und Rogelet geben ebenfalls Analysen von Wollschweiss an, welche mit den oben mitgeteilten gut übereinstimmen.

[1]) Journal f. prakt. Chemie **108**, 203.

[2]) Journal f. prakt. Chemie 1873, 178.

[3]) Journal f. prakt. Chemie **108**, 193.

[4]) Die Kohlensäure rührt zum grössten Teil von der Verbrennung der organischen Substanzen des Schweisses her.

Maumené glaubt nach seinen Analysen berechtigt zu sein, die Abwesenheit von Natron im Wollschweiss anzunehmen [1]); entgegen dieser Behauptung gibt Jacquelain [2]) an, dass er bei Untersuchungen von Pottasche aus Wollschweiss stets einige Prozente Natron gefunden habe, und diese Beobachtung wurde auch von Balard [3]) bestätigt. Letzterer ist im Zweifel, ob dieses Natron einen Bestandteil des Wollschweisses ausmacht oder zufällig während der Fabrikation in die Pottasche gelangt ist. (Siehe weiter unten die Analyse einer Rohpottasche aus Wollschweiss.)

In dem Schafwollschweisse hatte Chevreul im Jahre 1856 bereits das Vorhandensein von 29 verschiedenen Körpern nachgewiesen, unter denen zahlreiche Säuren sind, deren grösster Teil an Kali, der Rest an Ammoniak, Kalk, Magnesia etc. gebunden ist.

Zehn Jahre später hatte er im Wollschweiss eine neue Säure entdeckt, welche er Elinsäure nennt [4]), deren Eigenschaften er beschreibt und die nach ihm eine der Oleïnsäure ähnliche Säure ist.

A. Buisine hat später sich eingehender mit der Zusammensetzung des Schafwollschweisses beschäftigt. Nach demselben [5]) sind die in den Waschwässern des Wollschweisses gelöst enthaltenen Stoffe: freie Kohlensäure, Ammoniumcarbonat (herrührend von der Zersetzung des im Schweisse ausgeschiedenen Harnstoffes), Kaliumcarbonat (entstehend durch eine Art von Gärung aus gewissen Bestandteilen des Wollschweisses).

Von Fettsäuren sind vorhanden: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure, Caprinsäure, Stearinsäure, Oelsäure und Cerotinsäure. Diese Säuren existieren als Kalisalze, welche entweder beim Wachsen des Vliesses oder beim Waschen durch die Einwirkung des Kaliumcarbonats auf die Fettsekretion der Talgdrüsen entstanden sind.

Von anderen Verbindungen wurden aufgefunden: Wollfett in Form einer Emulsion, Phenol in Form von Kaliumphenylsulfat, Sarko-

---

[1]) Bulletin de la soc. chimique 1865, 472—483. Wagners Jahresbericht 1865, 295.

[2]) Bulletin de la soc. d'Encouragement 1865, 573. Wagners Jahresbericht 1865, 295.

[3]) Bulletin de la soc. d'Encouragement 1866, 467. Wagners Jahresbericht 1867, 236.

[4]) Compt. rend. **62**, 1015. Wagners Jahresbericht 1866, 531; vergl. auch 1856, 294.

[5]) Chem. Ind. 1886, 380. Compt. rend. **103**, 66.

laktinsäure, Benzoësäure (welche durch Zersetzung der Hippursäure entstanden ist), Oxalsäure, Bernsteinsäure, Harnsäure, Glykokoll, Leucin, Tyrosin und Farbstoffe, welche den Harnstofffarbstoffen ähnlich sind.

Das frisch gewonnene Wollschweisswasser enthält nach Versuchen von Buisine[1]) nur geringe Spuren von Ammoniak; bei längerem Stehen findet eine erhebliche Zunahme statt, welche aber nach längerer Zeit eine bedeutende Erhöhung erleidet.

So z. B. gab ein Wollschweisswasser von der Dichte 1,1 und einem Trockenrückstand von 206 g pro Liter

	Wasser		
	frisch	nach 8 Tagen	nach 10 Monaten
Ammoniak pro Liter:	0,38 g	1,55 g	2,40 g

Das Ammoniak ist hier als Ammoniumcarbonat enthalten (herrührend von der Zersetzung des im Schweisse ausgeschiedenen Harnstoffes).

Es gelang A. Buisine auch das Vorhandensein anderer Basen in den Wollschweisswässern nachzuweisen, wie Monomethylamin und Trimethylamin, und hält er das Gemenge von Basen folgendem Verhältnisse beiläufig entsprechend:

Ammoniak	95
Monomethylamin	4
Trimethylamin	1
	100

Die Bildung von flüchtigen organischen Säuren in Wollschweisswässern durch Mikroorganismen erreicht ihren Höhepunkt, wenn die Wässer 8 bis 10 Tage alt sind.

Um diese Säuren, welche an Kali gebunden sind, zu trennen, dampft A. Buisine[2]) die Wollschweisswässer zur Trockene ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Nachdem dieser verjagt ist, wird die wässerige Lösung der Kalisalze mit einem Ueberschuss an freier Phosphorsäure versetzt und mit Hilfe von Wasserdampf destilliert.

Die freien Säuren werden nun in die Aethyläther übergeführt und diese durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt.

---

[1]) Compt. rend. 1887, **104**, 1293; B. M. Margosches, Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie 1899/1900, 669.

[2]) Compt. rend. **104**, 1292; **105**, 614. Bulletin de la soc. chimique **48**, 639. Wagners Jahresb. 1888, 1176.

Durch Zerlegung der Aether erhielt Buisine:

Ameisensäure	Spuren
Essigsäure	60 %
Propionsäure	25 „
Buttersäure	5 „
Valeriansäure	4 „
Capronsäure	3 „
Caprylsäure	Spuren
Benzoësäure	3 %

durch Spaltung der Phenolsulfonsäure:

Phenol	Spuren.

Ferner wies A. Buisine[1]) noch nach das Vorkommen folgender Säuren: Glykolsäure, normale Brenzweinsäure, Aepfelsäure und Milchsäure, und beschrieb die Art und Weise, in welcher dieselben vorkommen und wie er sich ihr Auftreten erklärt.

Zusammenfassend lassen sich demnach die in den Schweisssekretionen vorkommenden Säuren in folgende Klassen einteilen:

Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Caprinsäure.

Oxysäuren und zwar Glykolsäure und Milchsäure.

Amidosäuren wie Glykokoll und Leucin.

Zweibasische Säuren: Oxalsäure, Bernsteinsäure, normale Pyroweinsäure.

Zweibasische Oxysäuren wie Aepfelsäure; schliesslich verschiedene Säuren wie Hypursäure, Benzoësäure, Harnsäure etc.

Für die Verwertung des Wollschweisses[2]) wurden mannigfache Vorschläge der verschiedensten Art gemacht, es haben sich aber nur wenige erfolgreich anwenden lassen. Zu letzteren gehört in erster Linie die von Maumené und Rogelet im Jahre 1859 zum erstenmal durchgeführte Verarbeitung des Wollschweisses auf Pottasche; Anregung hiefür gaben schon viel früher Kurrer und Westrumb[3]).

Die Lösung der systematisch ausgelaugten Wolle wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in Gasretorten erhitzt, wobei

---

[1]) Chem. Ztg. Rep. 1888, 319. Compt. rend. 1888, **107**, 789.

[2]) Siehe hierüber: Lawrence Smith, Chemical News 1871 Nr. **580**, 9. O. Fleckel, Z. rusk. chim. obsc. **12**, 11. Wagners Jahresb. 1865, 292—295. Ferd. Fischer, Dinglers Journ. **229**, 446. Borchers Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 96. W. Herbig, Zeitschr. für die gesamte Textilindustrie 1897/98, 188. B. M. Margosches, ibid. 1899/1900, 669.

[3]) Wagners Jahresb. 1861, 199. Kurrer, Die Kunst alle Stoffe zu bleichen. Nürnberg 1831.

man Gase, die zu Beleuchtungszwecken dienen konnten, erhielt [1]). Die zurückbleibende koksähnliche Masse wurde entweder bei Luftzutritt calciniert oder mit Wasser ausgezogen und lieferte die rohe Pottasche [2]).

Zur Zeit werden in fast allen grossen Wollwäschereien (Bremen, Döhren bei Hannover, Chemnitz, Frankreich, Belgien etc.) die Wollwaschwässer auf Pottasche verarbeitet [3]) (gleichzeitig wird, wie später mitgeteilt wird, das „Wollfett" gewonnen).

Die rohen, auf dem Schafe noch nicht gewaschenen Wollfliesse werden in eisernen oder hölzernen, an zwei Zapfen drehbaren Bütten zweimal oder öfter kalt ausgelaugt, und die auf 10 bis 12 ° Bé. angereicherten Laugen in Flammöfen eingedampft und calciniert; die verbrennenden organischen Stoffe dienen mit zur Wärmeerzeugung. In Döhren z. B. liefern 5000 kg Wolle täglich 142 kg Rohpottasche von der mittleren Zusammensetzung:

K_2CO_3	78,5 %
KCl	5,7 „
K_2SO_4	2,8 „
Na_2SO_4	4,6 „
Unlösliches . . .	5,0 „
Organisches . . .	3,0 „

Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen jetzt in Anwendung kommenden Verfahren ist hier nicht am Platze und sei auf dieselbe verwiesen [4]).

Die Wollschweisspottasche ist bedeutend reiner, namentlich ärmer an Natriumcarbonat als die aus Schlempekohle, und daher leichter zu verarbeiten; die deutschen Wollschweissaschen werden von Graff-Hensel in Lesum verarbeitet [5]).

Legrand und Dubernard [6]) schlagen vor, auch Ammoniak aus

---

[1]) Wagners Jahresb. 1855, 442; 1856, 420; 1859, 653; 1867, 757. Dinglers Journ. **195**, 175. Deutsche Industrie-Zeitung 1870, 125 etc.

[2]) Jossinet, Die chemischen Produkte auf der Pariser Weltausstellung. Chem. Ind. 1878, 327.

[3]) H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie. Hannover 1900, 121.

[4]) H. T. Vulté, Amer. Pat. Nr. 559 826. Skene, Devallée und R. Lagerie D.R.P. Nr. 84 150. G. Malard D.R.P. Nr. 98 294 etc.

[5]) H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie. Hannover 1900, 121.

[6]) Bulletin de la soc. chimique 1878, **30**, 480. Wagners Jahresbericht 1879, 357.

dem Wollschweiss zu gewinnen, während Havrez[1]) die Verwertung des Stickstoffes desselben zur Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes, sowie von Cyankalium empfiehlt. Man erhält nach Havrez bei der trockenen Destillation des Wollschweisses einen Rückstand, der aus einer sehr innigen Mischung von kohlensaurem Kali und stickstoffhaltiger Kohle besteht; diese innige Mischung gibt gemengt mit Eisenfeilen eine sehr gute Ausbeute an gelbem Blutlaugensalz; ferner liess sich Havrez gemeinschaftlich mit Bailly eine Methode zur Salpetergewinnung aus dem Wollschweiss patentieren[2]).

A. und P. Buisine haben gelegentlich ihrer wissenschaftlichen Untersuchungen auch ein Verfahren zur Darstellung von Caprinsäure aus Wollschweisswässern angegeben[3]).

J. H. Wingfield[4]) hat ein Verfahren zur Gewinnung von Wollschweiss und zur Abscheidung gewisser Bestandteile aus demselben, welch letztere als Schmiermittel oder Lederfett Anwendung finden können, ausgearbeitet, welches bei der Verwertung des Wollfettes besprochen werden soll.

Vor nicht langer Zeit haben A. und P. Buisine[5]) weitere Mitteilungen im Anschluss an die oben erwähnten gebracht. Sie schlagen vor die industrielle Verwertung der Wollwaschwässer zur Gewinnung flüchtiger organischer Säuren.

Das Extraktionsverfahren ist äusserst einfach. Es genügt, das gegorene Entfettungswasser mit einer geeigneten Menge Schwefelsäure in einem Wasserdampfstrome zu destillieren. Die flüchtigen Säuren werden mit dem Wasserdampfe fortgerissen und mit ihm kondensiert.

Neben den Säuren kann man aus den Wollwaschwässern reichliche Mengen Ammoniak gewinnen, ohne das Kaliumcarbonat zu verlieren.

Unter den verschiedensten Anwendungen ist nach A. und P. Buisine das rohe Gemisch von flüchtigen Fettsäuren besonders geeignet zur Darstellung von Aceton, von Methyläthylketon und der

---

[1]) Moniteur scient. 1870, 120. Wagners Jahresb. 1870, 222.

[2]) Bulletin soc. chim. 1866, **5**, 317. Wagners Jahresb. 1866, 228.

[3]) Compt. rend. **105**, 614. B. M. Margosches, Zeitschr. f. d. gesamte Textilindustrie 1899/1900, 669.

[4]) Franz. Pat. Nr. 251308. Chem. Revue 1896, 289. Engl. Pat. Nr. 20433 vom 29. Oktober 1895. Chem. Ind. 1896, 289.

[5]) Académie des sciences Séance 15. Nov. 1897. Chem. Ztg. 1897, 1003. Compt. rend. 128, 885. Siehe ferner: Dieselben, Compt. rend. 1898, **126**, 351. Chem. Centralbl. 1898, **1**, 558.

höheren Ketone. Dieses Gemisch (Acetonöl) wird zur Denaturierung des Alkohols empfohlen.

Ueber die Herstellung, Wertbestimmung, Zusammensetzung und Verwendung der Ketone aus Wollschweisswässern hat vor kurzem B. M. Margosches ausführlich berichtet (Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie **3**, 1899/1900, 669 und 685) und kann auf die diesbezüglichen Mitteilungen hier nur verwiesen werden [1]).

II. Entfetten der Wolle.

Die Wolle wird vor ihrer Verarbeitung entfettet, und dies geschah früher und geschieht auch noch heute vielfach, indem man das Fett aus der Wolle durch ein flüchtiges Lösungsmittel auszieht; diese Art der Wollentfettung ist jedoch mit verschiedenen Schwierigkeiten, sowie Nachteilen für das Wollhaar [2]) verknüpft und wird jetzt grösstenteils das Entfetten durch Waschen mit Seife, Soda etc. vorgenommen [3]).

Im folgenden seien nun die verschiedenen, diesbezüglich in Anwendung gebrachten Vorschläge beider Verfahren ausführlicher besprochen.

a) Das Entfetten der Wolle durch Extraktion des Fettes mittels eines flüchtigen Lösungsmittels [4]).

Eines der ersten Mittel, das zum Entfetten der Wolle angewendet worden, ist der Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Siehe hierüber auch: M. Klar, Chem. Ind. 1898, 116. Lang, D.R.P. Nr. 94627. Wagners Jahresb. 1898, 959. E. Barillot, Compt. rend. 1898, **124**, 1163. Duchemin, Bulletin de la soc. chim. 1899, 314. Oppenheimer, Compt. rend. 1899. Berichte der deutschen chem. Ges. 1899, 986. W. Herbig, Zeitschr. f. d. gesamte Textilindustrie 1899/1900, 195 etc.

[2]) Die Wollfaser verträgt nicht den zum Abtreiben der Lösungsmittel erforderlichen Wasserdampf. Siehe H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie. Hannover 1898, 329.

[3]) Flüchtig sei erwähnt, dass öfters vor der „Fabrikwäsche" ein Waschen der Wolle auf dem Körper des Tieres („Rückenwäsche" oder „Pelzwäsche") erfolgt; in diesem Falle wird die in der Fabrik vorzunehmende „Vorwäsche" (sogenannter Einweichprozess) unterlassen. Je nach den verschiedenen Arten, nach welchen das Waschen auf dem Körper des Tieres vorgenommen wird, unterscheidet man eine „Schwemmwäsche", „Spritzen- oder Sturzwäsche", „Kunstwäsche" etc.

[4]) Eine Uebersicht der im allgemeinen angewandten Extraktionsverfahren (z. B. durch Verdrängung, Auslaugung, Extraktion mit Rücklauf etc.) liefert G. Bornemann, Chem. Revue 1900, 25.

E. Deiss[1]) empfiehlt im Jahre 1856 den Schwefelkohlenstoff zu technischen Zwecken, unter anderen auch zum Entfetten der Wolle.

A. H. Seyfferth[2]) erhielt im Jahre 1857 ein Gewerbeprivilegium für Bayern auf Einführung seiner Erfindung, bestehend in der Anwendung des gereinigten Schwefelkohlenstoffs zum Betriebe von Dampfmaschinen, zum Ausziehen von Fett, Reinigen von Wolle etc.

Einige Jahre später (1867) sagt E. Jacobsen[3]) über das Entfetten der Wolle mit Schwefelkohlenstoff, dass dasselbe zur Zeit in Belgien nur für ordinäre überseeische (für Streichgarn) Ware angewendet wird, während es für feinere, wie Kammgarn, nicht zu empfehlen sei, da die so entfettete Wolle leicht hart und gelb werde.

Schwefelkohlenstoff entziehe der Wolle nicht nur das anhängende Fett, sondern scheine auch die in der Wolle enthaltenen Schwefelverbindungen anzugreifen, und glaubt Jacobsen, dass das Gelbwerden der so entfetteten Wolle von der Zersetzung der in jeder Wolle enthaltenen Eisenverbindungen abhängt, da letztere ebensowenig wie Alkalien etc. durch Schwefelkohlenstoff nicht entfernt werden.

Nach einem Reisebericht von F. Hartmann[4]) ging die von Chaudet im Jahre 1858 gegründete Anstalt zum Entfetten der Wolle mit Schwefelkohlenstoff (nach 18 Monaten langem Betriebe) ein, weil die Wolle zu stark entfettet, daher spröde war: und die im Jahre 1865 von H. Schmidtmann gegründete Anstalt zum Entfetten der Wolle mittels desselben Lösungsmittels erwies sich ebenfalls nicht lebensfähig[5]).

Sonach, schliesst dieser Bericht, besteht zur Zeit (1868) in Frankreich und Belgien keine derartige Wollanstalt.

Was das Vertreiben des Ueberschusses an Schwefelkohlenstoff betrifft, bietet dasselbe viele Schwierigkeiten; mittels kalter Luft ist das Vertreiben ein langwieriges und mit grossen Verlusten an Lösungsmittel verbunden, während eine Einwirkung bei höherer Temperatur die Wolle beschädigt, welche ihre Weichheit und Geschmeidigkeit

---

[1]) Compt. rend. **42**, 207. Dingl. Journ. **140**, 135. Rep. of. patent-invention Dec. 1856, 491. Dingl. Journ. **146**, 433. Wagners Jahresb. 1857, 108.

[2]) Bayer. Kunst. u. Gewerbeblatt 1857, 735.

[3]) Industrieblätter 1867, 77. Wagners Jahresb. 1867, 526.

[4]) Wagners Jahresb. 1868, 617.

[5]) Dies soll auch, bei der im Jahr 1865 von Moison u. Cie. gegründeten Anstalt zum Entfetten der Wolle mittels Benzin, der Fall gewesen sein.

verliert und nach kürzerer Zeit gelb erscheint, was J. de Hall[1]) sich durch die chemische Zersetzung der Wollfaser zu erklären sucht. Dieser macht dann auf andere Uebelstände der Schwefelkohlenstoffextraktion, wie auf die Feuers-, Explosionsgefahr und Gesundheitsschädlichkeit[2]) aufmerksam.

Ebenso spricht Jean[3]) gegen die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs als Entfettungsmittel. Er führt die oben erwähnten Gründe an und zieht, um die Weichheit und die weisse Farbe der Wolle auch nach dem Entfetten zu erhalten, Benzin[4]) als Extraktionsmittel vor.

Trotz der Mängel dieses Extraktionsmittels wurden bis in die neueste Zeit verschiedene Verfahren zur Anwendung desselben patentiert.

So z. B. nahm im Jahre 1880 Thomas John Mullings[5]) ein Patent auf ein Verfahren, nach welchem Wolle mittels Schwefelkohlenstoff ohne Anwendung von Wärme in einem centrifugenartigen Apparat extrahiert wird; die Trocknung erfolgt durch Einblasen von Luft. Einige Jahre später liessen sich auch J. Singer und M. W. Jüdell ein Verfahren[6]) zum Entfetten der Wolle mittels Schwefelkohlenstoff und einen Apparat[7]), in welchem die diesbezügliche Entfettung vorgenommen werden soll, schützen; und im Jahre 1894 beschreibt Graf Oskar von Reichenbach[8]) die Einrichtung zum Entfetten von Wolle in geschlossenem Behälter mittels Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Deutsche Industriezeitung 1873, 35. Wagners Jahresb. 1873, 752.

[2]) Fischer hat im Polyt. Journal **205**, 274 mitgeteilt, dass die Gesundheit der Arbeiter beeinträchtigende Einflüsse in gut eingerichteten Fabriken nicht vorkommen. Siehe Muspratts Chemie 4. Aufl. **3**. Stohmann, Fette und Oele 624.

[3]) Moniteur de la Teinture 1873, **17**, 142. Dingl. Journ. **210**, 479.

[4]) Benzin als beste Entfettungsflüssigkeit empfehlen auch Zuber und Rieder, Simonis und Coffin.

[5]) D.R.P. Nr. 13262 vom 27. April 1880. „Neuerungen, um Oel und Fett sowie öl- und fetthaltige Substanzen aus der Wolle und anderen Massen zu extrahieren in Verbindung mit den dazu angewendeten Apparaten". Chem. Ind. 1881, 225. Bei dieser Arbeitsweise sollen nach Borchers (Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 98) die Gefahren, mit denen die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes verbunden, nur vermehrt werden.

[6]) D.R.P. Nr. 46015.

[7]) D.R.P. Nr. 49031 vom 16. Dez. 1888, Zus.-Pat. zu 46015. Chem.-Ztg. 1889, 1635.

[8]) D.R.P. Nr. 80241 vom 13. April 1894. — Die Patentbeschreibung ist folgende: Die Einführung des Arbeitsgutes in den Lösungsbehälter mit dem ge-

E. F. Richter führte die Anwendung des Amylalkohols als Extraktionsmittel für Wolle ein. Dasselbe soll eine gute Entfettung und ein gutes Oel ergeben haben, da aber die Verluste an Entfettungsmittel so bedeutend waren, wurde eine Verwendung desselben aus diesem Grunde unökonomisch und deshalb unmöglich [1]).

O. Braun wandte Aether als Extraktionsmittel an und besteht sein diesbezüglich patentiertes Verfahren [2]) im folgenden: zuerst wird der Schweiss und ein Teil des Schmutzes mit Wasser entfernt, das Wasser wird durch Alkohol und dieser durch Aether verdrängt, letzterer in grösserem Ueberschuss als Fettlösungsmittel dienend, und wenn die Wolle entfettet, wird der Aether durch Alkohol und dieser durch Wasser verdrängt.

Zur Vornahme dieser Operation wurde ein eigener Apparat konstruiert [3]) (Fig. 3), und zwar ein System von drei mit Wasser bezw. mit Alkohol und Aether gefüllten Behältern, welche ihren Inhalt in der oben angegebenen Reihenfolge durch mit Hähnen versehene Röhren in das die Wolle enthaltende Gefäss entsenden.

In neuerer Zeit wird nach Scientific American [4]) zum Reinigen der Wolle Naphta mit Erfolg angewandt. Durch eine Pumpe wird das Naphta wiederholt durch die Wolle getrieben und zieht dabei alles natürliche Fett heraus. Es wird besonders gerühmt, dass das

---

ringsten Verlust an Schwefelkohlenstoff wird dadurch ermöglicht, dass die Wolle in die Lösungsbehälter durch einen Füllschacht eingeführt wird, welcher in den Schwefelkohlenstoff hineintaucht, so dass die aufsteigenden Dämpfe von dem Wollfett absorbiert werden.

Bei der Weiterbeförderung des Arbeitsgutes von dem Lösungsbehälter zu dem Waschbehälter, bezw. von einem Waschbehälter zum anderen, sowie bei dem Austritt der Wolle aus dem letzten Waschbehälter soll ein Verlust von Schwefelkohlenstoff dadurch verhindert werden, dass jeder dieser Behälter mit dem nächstfolgenden durch ein Rohr verbunden ist, welches, den Transport der Wolle gestattend, in die Waschflüssigkeit dieses letzteren Behälters hineintaucht, während das Entweichen der frei gewordenen Schwefelkohlenstoffdämpfe in dem vorgehenden Behälter durch eine mit Rückschlagventil versehene Leitung ermöglicht ist.

[1]) Deutsche Industriezeitung 1871, 348; Wagners Jahresb. 1871, 711; siehe auch P. Toepler, Ber. d. chem. Ges. 1871, 534 und M. Rühlmann, Mittlg. Hannov. Gew.-Ver. 1867, 973.

[2]) D.R.P. Nr. 1554 vom 5. Nov. 1878. Ber. d. chem. Ges. 1878, 1391. Dinglers Journ. **220**, 568.

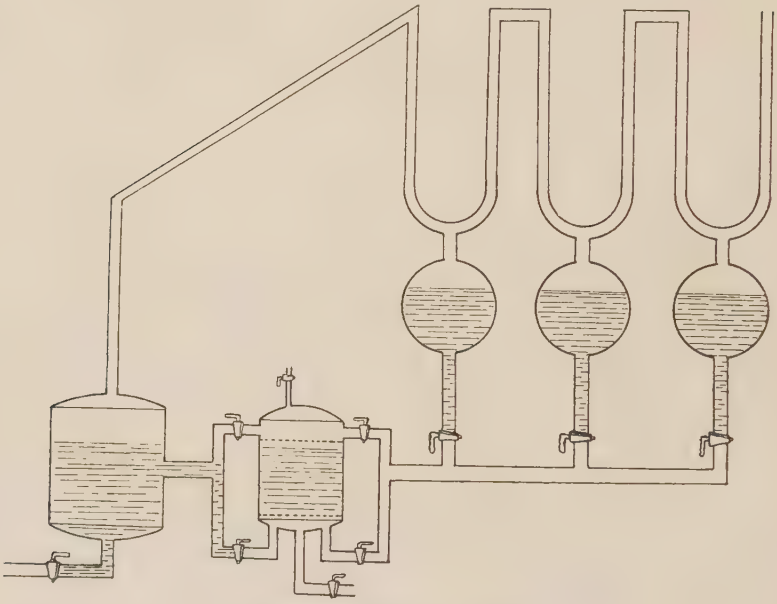
[3]) Chem. Ind. 1878, 239; näheres hierüber siehe in Schaedlers Technologie der Fette und Oele. Leipzig 1883, **1**, 685 ff.

[4]) Dinglers Journ. **295**, 192.

Naphta die Wollfaser nicht angreift und dass das wertvolle Wollfett in reinem Zustande gewonnen werden kann. Eine derartige Einrichtung soll 500000 Pfund Wolle reinigen mit einem Nebenprodukt von 80000 Pfund reinem Wollfett.

Andere Verfahren, bei welchen die bisher besprochenen und auch andere Lösungsmittel (Benzin etc.) in Anwendung kommen, stammen

Fig. 3.



Extraktionsapparat von Braun.
(Nach Muspratts Chemie III. Aufl. 6. Bd. S. 957.)

von: W. Büttner[1]), J. Rhodes[2]), Cutter[3]), F. N. Turney[4]), E. Maertens[5]), W. Fagar[6]) u. a.

Um ein Bild von der Art der zahlreichen Extraktionsapparate, welche neben anderen Materialien (Oelsamen etc.) öfters auch für die Extraktion der Wolle dienen (wie z. B. die Apparate von Deiss

[1]) D.R.P. Nr. 31657, 32689 u. 32955. Wagners Jahresb. 1885, 1077.
[2]) D.R.P. Nr. 69242 vom 27. Okt. 1892. Chem. Ztg. 1893, 1107.
[3]) Amer. Pat. Nr. 482995 vom 20. Sept. 1892. Chem. Ztg. 1892, 1524.
[4]) D.R.P. Nr. 79142 vom 21. Febr. 1894. Chem. Ztg. 1895, 488 und D.R.P. Nr. 90467 vom 24. Okt. 1895. Chem. Ztg. 1896, 160.
[5]) D.R.P. Nr. 93743 vom 11. Sept. 1895. Chem. Ztg. 1897, 919.
[6]) Franz. Pat. Nr. 260799 vom 28. Okt. 1896. Chem. Revue 1897, 137.

[1856 und 1861], Seyfferth [1857], Moison[1]) [1863], Lunge[2]) [1863], Heyl [1866], Braun [1873], v. Haecht [1878], Richter [1880], Merz [1882], Wegelin-Hübner, Hirzel etc.), zu gewinnen, sei auf die historische Uebersichtstabelle des bekannten Werkes „Die fetten Oele des Pflanzen- und Tierreiches“ von Bornemann[3]) hingewiesen.

Von den mannigfachen in neuerer Zeit in Anwendung kommenden Apparaten sei hier zunächst vom Universalextraktor von J. Merz eine ausführlichere Beschreibung gegeben, da wir denselben mehrmals zu diesem Zwecke in befriedigender Verwendung gesehen haben; dann seien der Excelsior-Extraktionsapparat von Wegelin und Hübner wie auch der Superior-Extraktionsapparat von Hirzel einer Besprechung unterzogen.

Der Merzsche Extraktionsapparat[4]) zeichnet sich durch eine einfache Einrichtung und kompendiöse Form aus; derselbe beruht auf gleichem Prinzip wie der für die Fettbestimmung dienende Extraktionsapparat von Soxhlet und gestattet die verschiedenartigsten Stoffe bei hoher Temperatur, doch ohne Druck zu extrahieren.

Die Hauptbestandteile des Universalextraktors (Fig. 4) bilden der Extraktor und der Kondensator.

Der Extraktor L ist durch die Zwischenwand z in zwei Räume geteilt, von denen der obere L′ zur Aufnahme des Extraktionsgutes bestimmt ist, der untere M zur Abdampfung der Fettlösung dient, die von L′ durch das Heberrohr g zufliesst und durch die auf dem Boden liegende Dampfschlange f erwärmt wird.

Unter der Decke befindet sich die Kühlschlange K als Rückflusskühler; a und b sind Schnatterröhren oder Düsen zum Einführen direkten Dampfes nach M resp. L′; d und e hermetisch verschliessbare Oeffnungen zum Füllen bezw. Entleeren des Apparates, u der Ablass für das gewonnene Fett.

Der Kondensator R, durch den Zwischenboden p p gleichfalls in zwei Räume geteilt, dient im oberen Teile zur Kühlung der aus dem Extraktor durch den Cylinder N aufsteigenden Dämpfe in der

---

[1]) Wagners Jahresb. 1863, 585.

[2]) Wagners Jahresb. 1863, 555.

[3]) Weimar 1889, 168. Siehe auch Dammer, Handbuch der chemischen Technologie **3**, 32 u. ff.

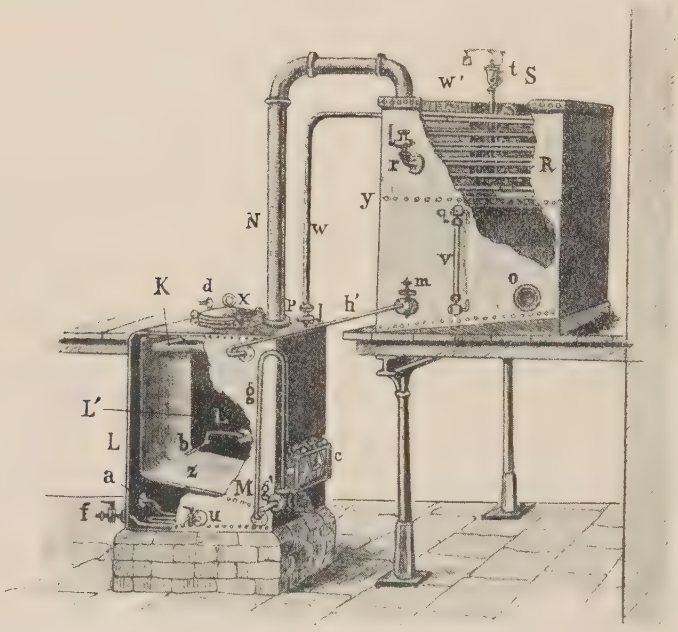
[4]) Muspratts Chemie 4. Aufl., **3**, 628; siehe auch Schädlers Technologie der Fette und Oele (bearbeitet von P. Lohmann) Berlin 2. Aufl. S. 443—449.

Schlange S, im unteren Teile V zur Aufnahme des wiedergewonnenen Lösungsmittels.

Ferner befinden sich am Kondensator das Zuflussrohr r für Kühlwasser, w Wasserablauf, t Sicherheitsventil, q Standzeiger, o Schauglas, m Ablasshahn mit Verbindungsrohr h′, durch welches das Lösungsmittel nach L fliesst.

Die Manipulation beim Betriebe ist wie folgt: Der Extraktor wird durch d mit entsprechend zerkleinertem Material gefüllt, d ge-

Fig. 4.



Universal-Extraktionsapparat von Merz.
(Nach Muspratts Chemie IV. Aufl. 3. Bd. S. 629.)

schlossen und durch m h′ das Lösungsmittel von V zugeführt. Das erste Mal wird das Lösungsmittel direkt aus den Fässern durch d einfliessen gelassen und nach beendeter Operation nach V überdestilliert.

Sobald das Lösungsmittel die Höhe des Hebers g erreicht, zieht derselbe die entstandene Oellösung nach M, wo sie durch die Dampfschlange f zum Sieden gebracht wird. Die Dämpfe des Lösungsmittels steigen zwischen den beiden Wänden, den Inhalt von L′ er-

wärmend, nach aufwärts, kondensieren sich an der Schlange k, durch welche das von R kommende Kühlwasser fliesst.

Zu diesem Zwecke bleibt der Wasserzufluss r während der ganzen Operation geöffnet. Hat das rückfliessende Benzin wieder die Höhe vom Heber g erreicht, so zieht dieser selbstthätig die Lösung abermals nach M, und der Vorgang wiederholt sich automatisch so oft, bis eine bei g′ genommene Probe beim Abdampfen kein Fett mehr hinterlässt.

Diese Operation der Entfettung nimmt je nach Material verschiedene Zeit in Anspruch, so z. B.

Knochen, Wolle, Lederabfälle . .	1½ Stunden
Oelsaat	2—3½ „
Ricinussaat (mittels Benzin) . . .	6—8 „
Ceresinabfälle	8—9 „

Wenn die Proben beim Abdampfen kein Fett hinterlassen, wird der Dreiweghahn p so umgestellt, dass das Kühlwasser nicht mehr die Schlange k passiert, sondern direkt abfliesst.

Die Dämpfe werden daher unkondensiert durch N nach R gelangen und in S kondensiert werden. Das kondensierte Lösungsmittel sammelt sich in V, und sobald der grösste Teil wiedergewonnen ist, was am Standzeiger z beobachtet werden kann, wird durch die Düsen a und b direkter Dampf ins Fett bezw. entfettete Material eingeblasen, um alles Lösungsmittel auszutreiben und wiederzugewinnen.

Das „Dämpfen“, welches unterbrochen wird, wenn der bei x austretende Dampf nicht mehr nach dem angewandten Lösungsmittel riecht, nimmt gleichfalls sehr verschiedene Zeit in Anspruch und dauert je nach dem Material 3 bis 6 Stunden.

Der Apparat wird nun bei e entleert, das Fett bei u abgelassen und der Apparat von neuem gefüllt.

Die Erwärmung des Materiales schreitet rasch vorwärts infolge der Einwirkung folgender Faktoren:

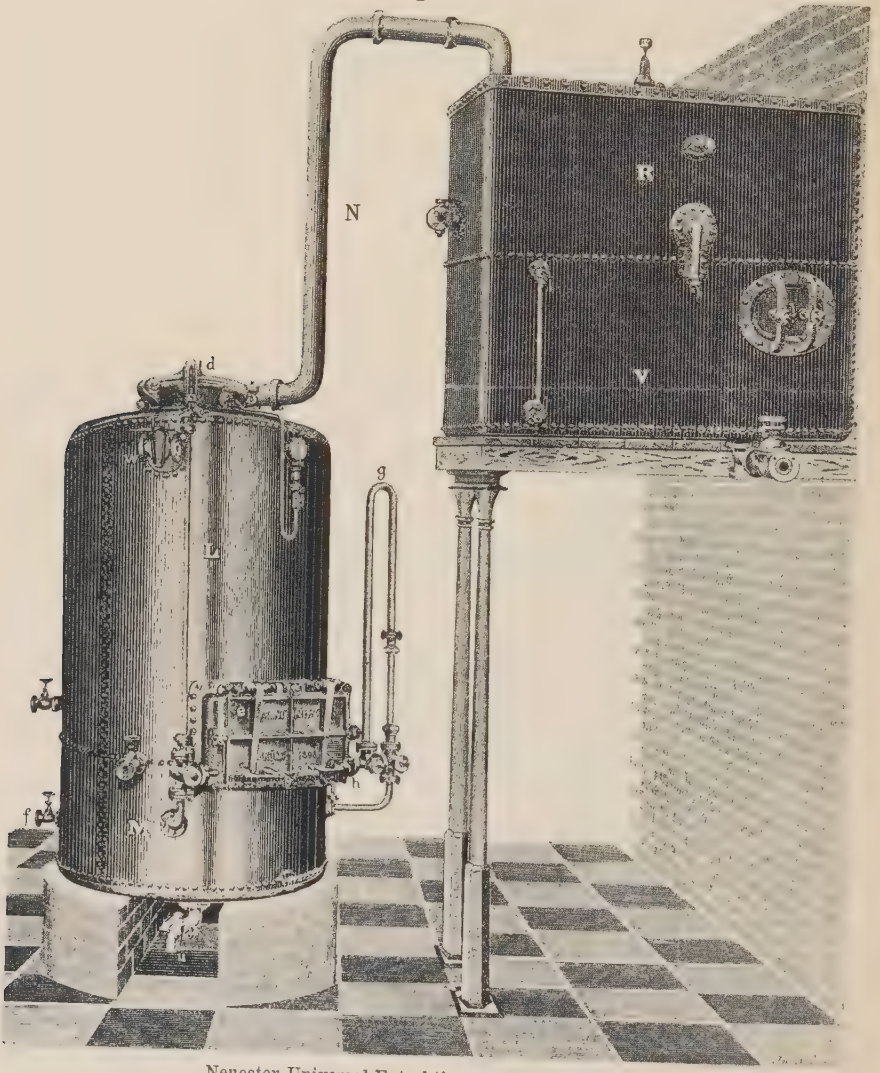
1. durch äussere Anwärmung durch die aufsteigenden Dämpfe;
2. durch das Nachrücken von nicht kondensierten Dämpfen des Lösungsmittels in dem Masse wie die Lösung abfliesst, und
3. durch den Rückfluss von kondensiertem, fast siedendem Lösungsmittel,

und dies hat zur Folge, dass beim Einblasen des direkten Dampfes keine Kondensation mehr stattfindet und das Material trocken bleibt.

Der noch daran haftende Dampf wird entweder durch den

natürlichen Luftzug beseitigt, der entsteht, wenn d und e nach Beendigung der Charge geöffnet werden, oder indem das Material etwa 15 Minuten lang auf dem Boden ausgebreitet wird; man kann auch

Fig. 5.

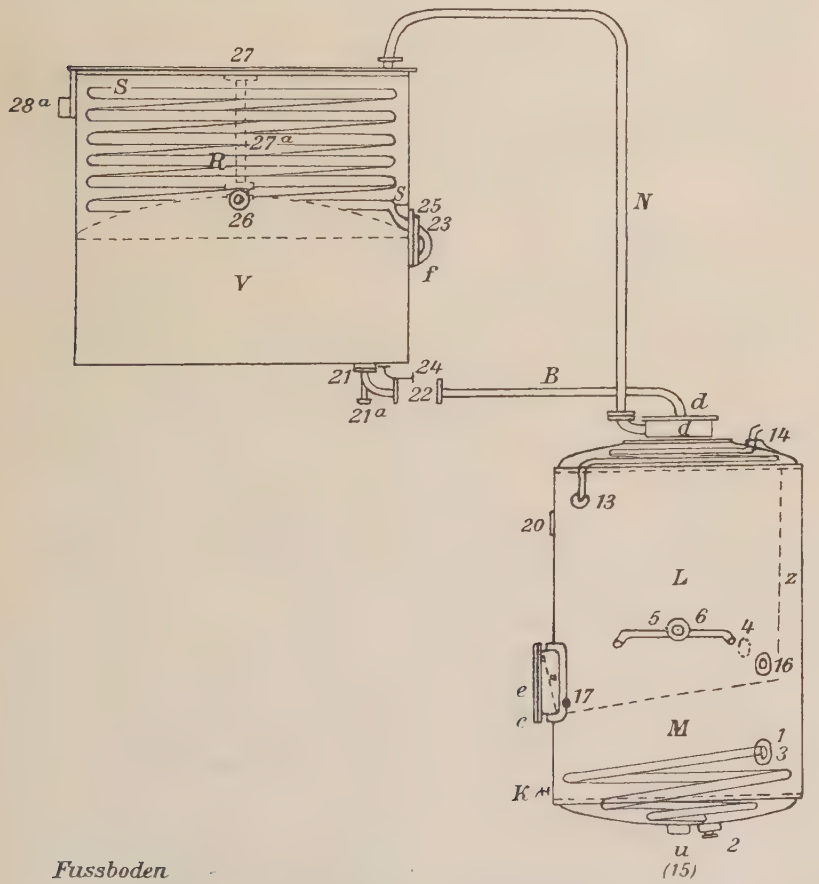


Neuester Universal-Extraktionsapparat von Merz.

bei geöffnetem Deckel d Luft mittels eines kleinen Gebläses durch die Düse b pressen, wodurch die Operation des Trocknens noch beschleunigt wird.

Trotz des siedenden Benzins kann im Apparate kein „Druck“ entstehen, da derselbe durch die Kühlung K sofort ausgeglichen wird. Ist die Kühlung gegenüber der Heizung in f zu stark, so entsteht sogar ein Vakuum, und man hat es daher in der Hand, durch entsprechende Stellung der Hähne f und p vollständiges Gleichgewicht herzustellen.

Fig. 6.



Disposition des neuesten Universal-Extraktionsapparates von Merz.

Die Vereinigung des Kühlers R mit dem Reservoir hat den Vorteil, dass sich das Lösungsmittel stets unter dem kühlenden Einfluss des Wassers in R befindet.

Die nicht verdichtbaren Gase, die sich am Anfange jeder Operation bilden (Luft und Gase des Lösungsmittels), entweichen durch t

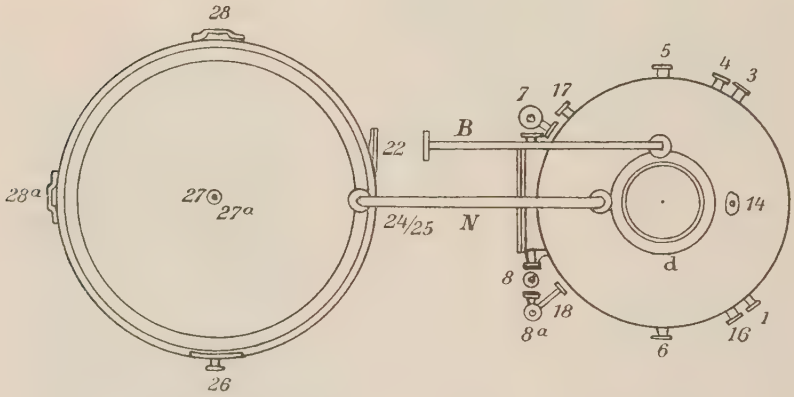
und werden gewöhnlich in Oelvorlagen zur Absorption der Gase des betreffenden Lösungsmittels geleitet.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der Gang der Extraktion durch passend angebrachte Schau- und Standgläser jederzeit leicht kontrolliert werden kann.

Der Apparat wird in den Grössen von 1 bis 10 cbm (Inhalt von L′) konstruiert, doch werden im Grossbetriebe zumeist mehrere Apparate von je 3 bis 6 cbm verwendet, um den Dampf und die Arbeitskräfte rationeller auszunützen.

Da stets die ganze Menge des Lösungsmittels aus dem Extraktor abgezogen wird, so kommt bei der Wahl des in Anwendung zu bringenden Lösungsmittels sein spezifisches Gewicht nicht in Betracht.

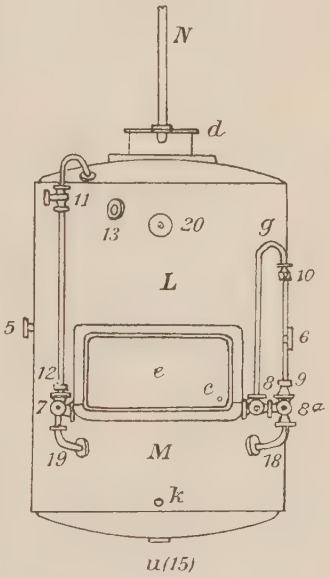
Fig. 7.



Die neueste Einrichtung des Universalextraktor System Merz (Fig. 5, 6, 7, 8) (die Abbildungen und Beschreibung zu diesem in der Litteratur noch nicht beschriebenen Extraktionsapparat verdanken wir dem Herrn techn. Chemiker Josef Merz, Mitbesitzer der Ersten österreichischen Fettextraktion und mechanischen Putzwollfabrik J. G. Lindner und Merz in Brünn) besteht im wesentlichen ebenfalls nur aus zwei Teilen: dem mit dem Fettsammler M vereinigten Extrakteur L und dem Kühler R, welcher mit dem Reservoir V für das Lösungsmittel kombiniert ist. Extrakteur L wird durch Mannloch d mit dem zu extrahierenden Material beschickt und aus Reservoir V so viel Lösungsmittel einfliessen gelassen, bis die Lösung die Höhe g des Hebers erreicht, welcher dieselbe nach M zieht. Mit Hilfe einer auf dem

Boden ruhenden Dampfschlange (1—2) wird das Lösungsmittel eingedampft, die Dämpfe steigen durch einen zwischen L und M befindlichen Zwischenraum (3), das Material erwärmend, nach aufwärts und kondensieren an einer unter der Decke von L angebrachten Kühlschlange (13 bis 14). Die noch warme Flüssigkeit fällt nach L zurück, um, sobald die Höhe g erreicht ist, wieder nach M überzutreten. Der Vorgang wiederholt sich und man unterbricht diesen automatisch sich vollziehenden Kreislauf erst dann, wenn eine bei c gezogene Probe die Beendigung der Extraktion anzeigt. Die Kühlung im Extrakteur wird abgestellt, die Dämpfe steigen nach Kühler R, kondensieren dort und das Lösungsmittel fliesst nach V; aus dem Extrakt und aus dem extrahierten Material werden die letzten Reste des Lösungsmittels durch direkten Dampf ausgetrieben. Das Extrakt wird durch u abgelassen und der Extrakteur bei e entleert.

Fig. 8.



Der Apparat ermöglicht nicht nur die eben beschriebene intermittierende, sondern auch eine kontinuierliche Extraktion, wenn nämlich der Ablauf der Lösung so reguliert wird, dass durch das verdampfte und regenerierte Lösungsmittel das Flüssigkeitsniveau in L konstant erhalten bleibt.

1 Dampfeintritt zur Heizschlange.
2 Dampfaustritt aus der Heizschlange.
1—2 Heizschlange.
3 Dampfeintritt zum Schnatterrohr.
4 Dampfeintritt zur Brause über dem Sieb.
5—6 Dampfeintritt zu den Düsen.
7 Winkelhahn links am Entleerungsmannloch.
8—8a Dreiweghähne zum Heberrohr rechts.
9—10 Glashalter zum Heber.
11—12 Hahn und Glashalter zum Standzeiger.
13 Dreiweghahn zum Wassereinlauf der Kühlschlange.
14 Wasserausfluss der Kühlschlange.
S—s Kühlschlange.
u. (15) Fettablasshahn.
16 Dampfeintritt zur kleinen Heizschlange.

17 Dampfaustritt aus der kleinen Heizschlange.
18—19 Knierohre am Heber und Standzeiger.
20 Manometer.
21 T-Stutzen unter den Benzinreservoir.
21a Wasserablass } am T-Stutzen.
22 Benzinablass }
23 Verbindungsstück zwischen Kühler und Benzinreservoir.
24—25 Standglas am Benzinreservoir.
26 Dreiweghahn am Wassereinlauf zum Kühler.
27 Sicherheitsventil.
27a Luftrohr unter 27.
28 Wasserausfluss.
28a Ueberlauf.
a Verschlusssieb.
b Mannloch.
c Probehahn am Mannloch.
d Füllöffnung.
f Probehahn an 23.
k Probehahn an der Fettkammer.
N Geistrohr.
B. Benzinrohr.

Der Excelsior-Extraktionsapparat von Wegelin und Hübner[1]) (Halle a. S.) gestattet ein Arbeiten mit den verschiedenartigsten Lösungsmitteln im kalten oder warmen Zustand; in Fig. 9 ist ein Apparat für kalte Extraktion gegeben.

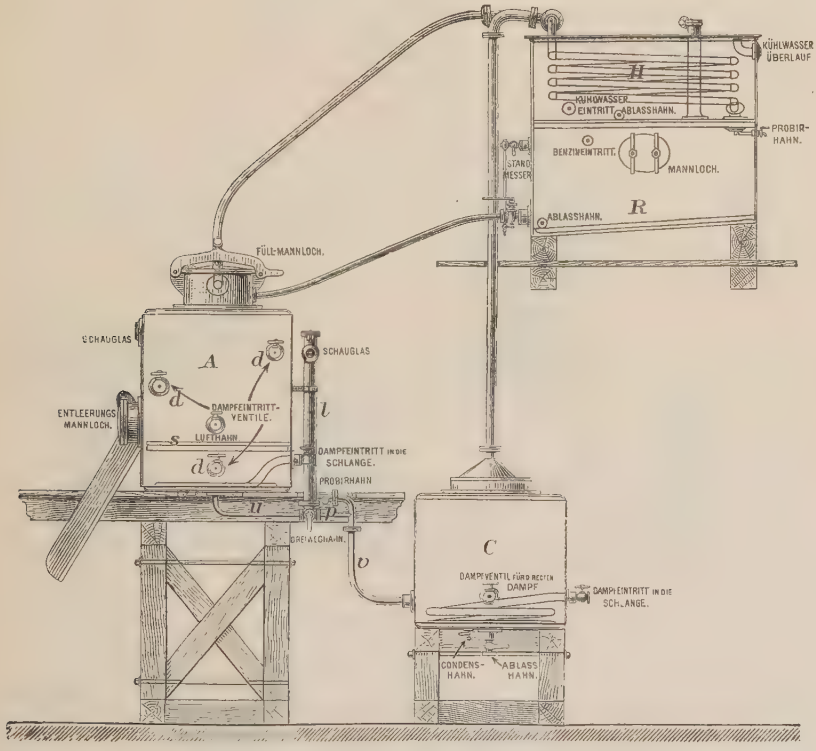
A ist der Extraktor, H der Kühler, R das Reservoir für das Lösungsmittel, C der Destillator. Nachdem die Substanz auf den falschen Boden s geschüttet ist, lässt man aus R Benzin nach A fliessen, nachdem der Dreiweghahn so gestellt ist, dass die gebildete Oellösung durch Röhre u erst in die Uebersteigröhre l und dann durch v zum Destillator gelangt. Dort wird mittels Dampfschlange das Benzin verdampft, worauf die in H kondensierten Dämpfe nach R und von dort nach A resp. C gehen. Ist die Extraktion beendet — wie eine bei p gezogene Probe zeigt —, so wird der Benzinzufluss nach A abgestellt und der Dreiweghahn so gedreht, dass die Oellösung durch v direkt nach C fliesst. Ist A völlig frei von Flüssigkeit, so schickt man durch die drei Ventile d Dampf in die entölten Rückstände, die jetzt die letzten Mengen Lösungsmittel abgeben. Die Dämpfe desselben, mit Wasser gemischt, kondensieren sich in H. Das im Destillator C zurückbleibende Oel wird ebenfalls durch direkt eingeleiteten Dampf von den

[1]) Dammer, Handbuch der chem. Technologie 1896, **3**, 35; s. a. Schädler, Technologie der Fette und Oele (bearbeitet von Lohmann). Berlin 2. Aufl. **1**, 446.

letzten Mengen Benzin befreit. Besteht eine aus dem Probierhahn genommene Probe nur aus Wasser, so ist der Prozess beendet. Oel und Rückstände werden entfernt; Wasser und Benzin geschieden. Sämtliche Apparate arbeiten vollkommen ohne Druck wodurch jede Gefahr durch Ueberlastung ausgeschlossen.

Der Extraktor wird in Dimensionen von 50 bis 4000 l geliefert.

Fig. 9.



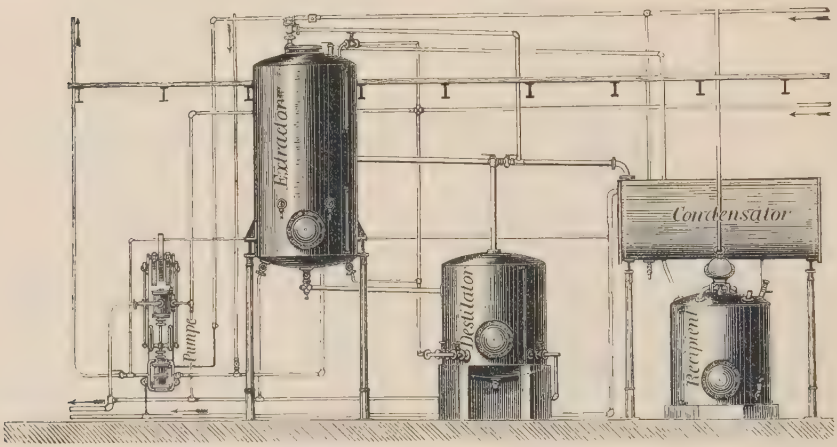
Excelsior-Extraktionsapparat von Wegelin und Hübner.
(Nach Dammers Chemische Technologie 1896 Bd. III. S. 34.)

Der Superior-Extraktionsapparat von H. Hirzel [1]) (Leipzig-Plagwitz, Fig. 10) besteht aus einem Extraktor, in welchen die zu extrahierende Substanz eingefüllt wird. Die Pumpe — oder bei den kleineren Apparaten ein Luftsauger — dient dazu, zu entsprechender Zeit in dem Extraktor ein Vakuum zu erzeugen und erforderlichenfalls die im Extraktor befindliche Substanz vor oder nach der Extrak-

[1]) Daselbst.

tion rasch zu trocknen. In dem Destillator sammelt sich die klare Lösung des extrahierten Stoffes in dem zur Extrahierung benützten Lösungsmittel. Nachdem mittels Pumpe der Extraktor evakuiert ist, um die schädliche Mischung von Lösungsmitteldampf und Luft zu verhüten, geht der Extraktionsprozess in der Art von statten, dass das Lösungsmittel so lange einen Kreislauf macht — vom Rezipienten zum Extraktor, von dort zum Destillator, von dort durch den Kondensator zum Rezipienten zurück —, bis es das im Extraktor befindliche, zu extrahierende Material vollständig erschöpft und den extrahierten Stoff dem Destillator zugeführt hat. Sodann wird das Lösungsmittel durch

Fig. 10.



Superior-Extraktionsapparat H. Hirzel.
(Nach Dammers Chemische Technologie 1896 Bd. III. S. 35.)

Dampf sowohl aus dem damit getränkten, im Extraktor befindlichen extrahierten Material, als auch der im Destillator gesammelten Lösung vollständig abdestilliert, so dass schliesslich der extrahierte Stoff rein aus dem Destillator abgelassen oder herausgenommen werden kann. Die beim Austreiben des Lösungsmittels aus dem Extraktor und Destillator entweichenden Dämpfe desselben werden nach dem Kondensator abgeleitet und beim Passieren desselben verdichtet.

Die Flüssigkeit sammelt sich im Rezipienten an, von wo sie zu neuen Extraktionen Verwendung findet. Die Extraktionsdauer ist 6 bis 14 Stunden.

b) Das Entfetten der Wolle durch Waschen (das Entschweissen)[1].

Beim Waschen der Wolle unterscheidet man die Vorwäsche und die Entfettung; erstere kommt bei einer Wolle, die vor der Schur mit dem Schafe gewaschen worden ist nicht zur Anwendung[2]). Die mit Wasser gewaschene Wolle wird dann der Entfettung unterzogen.

Bei den hier zu besprechenden Methoden wird das Hauptgewicht auf eine möglichst vollständige Reinigung durch Entfernung sämtlicher die Faser einhüllenden Substanzen gelegt.

Zu einem der besten und ältesten Waschmittel gehört der gefaulte Harn, welcher seines üblen Geruches wegen und aus hygienischen Rücksichten durch andere Mittel ersetzt werden musste und gegenwärtig fast vollständig durch schwach alkalisch wirkende Substanzen wie ätznatronfreie[3]) Soda, kohlensaures Ammoniak, Seife u. dergl. verdrängt ist.

Die Soda besitzt ebenfalls die Eigenschaft, die Faser vollkommen zu entschweissen, nebstbei aber auch die Unannehmlichkeit, dieselbe in gewissem Grade anzugreifen, rauh und spröde zu machen, was für die spätere Verarbeitung der Wolle unerwünscht ist.

Es gelang durch Zusatzmittel, die Wirkung der Soda abzuschwächen, und soll sich für diese Zwecke neben anderen die

---

[1]) Unter „entschweissen" im engeren Sinne versteht man die Entfernung der wasserlöslichen Bestandteile durch längeres Behandeln derselben mit Wasser.

[2]) Näheres über die „Vorwäsche" siehe in Witts Handbuch der chemischen Technologie der Gespinnstfasern. Braunschweig 1888, 94.

[3]) Aetznatron wirkt ja auf die Wolle korrosiv ein, und früher musste daher die Soda häufig vor der Anwendung gereinigt werden. Schapringer gibt ein Verfahren an (Dinglers Journ. **189**, 495), welches etwa vorhandenes Aetznatron unschädlich macht, zugleich aber dass sich doppeltkohlensaures und anderthalbkohlensaures Natron bildet. Er setzt zu einem Bade aus 300 Teilen Wasser und 1 Teil Soda etwa 3—6 % des Sodagewichtes Schwefelsäure mit zehnfachem Wassergewicht verdünnt. Das Verfahren von Claussen ist dem angegebenen ähnlich. Gegenwärtig wird die Soda ohnehin in den entsprechenden Eigenschaften geliefert. Die Solvay-Soda hat z. B. (nach La Soude dans l'Industrie. Solvay et Cie. Bruxelles 1900) folgende Zusammensetzung:

Natriumcarbonat (Na_2CO_3)	99,220 %
Natriumchlorid (NaCl)	0,500 „
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	0,137 „
Calciumcarbonat ($CaCO_3$)	0,028 „
Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$)	0,061 „
Thonerde (Al_2O_3)	0,002 „
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0,003 „
	99,951 %

Schliepersche Waschkomposition gut empfehlen. Dieselbe besteht aus 20 Teilen Soda, 5 Teilen Olein und 5 bis 10 Teilen Salmiak.

Durch stattfindende chemische Umsetzungen bilden sich: kohlensaures Ammoniak, Chlornatrium, ferner Oelseife und entsprechend doppeltkohlensaures Natrium, wodurch die angeführten Nachteile der Wirkung der Soda behoben werden[1]).

A. L. Trenn[2]) wandte (1866) statt des gefaulten Harnes in der Tuchfabrik J. S. Vorster in Grüneberg mit bestem Erfolge eine Lösung von kohlensaurem Ammonium an. Ungefähr um dieselbe Zeit liessen sich A. Philippe und G. Fortier[3]) für England und Frankreich ein Verfahren patentieren, bei welchem die Wolle ebenfalls mit kohlensaurem Ammonium behandelt wird. Das kohlensaure Ammonium kommt noch jetzt in Anwendung, wobei 100 kg Wolle 1 kg des Salzes durchschnittlich erfordern.

Die Zahl der weiteren vorgeschlagenen Waschmittel ist zwar eine grosse[4]), wenige aber haben sich einen dauernden Platz erworben.

v. Baerle & Cie.[5]) empfehlen als bestes und billigstes Waschmittel für Schafwolle neutrales Wasserglas[6]). Die Wolle soll nach der Wäsche weich, rein, weiss und geruchlos werden.

Frühere Versuche, die Friedländer, Löwe, Stephan und O. Buchner[7]) in dieser Richtung angestellt, ergaben keine befriedigende Resultate, während H. Grothe[8]) das Verfahren von v. Baerle & Cie. als gut bezeichnet, und gelegentlich weiterer Mitteilungen[9]) über die Anwendung des Wasserglases zur Wollwäsche angibt, dass die Temperatur des Bades in diesem Falle höher sein darf als bei Seife und Soda. Er hebt noch andere Vorteile dieses Verfahrens hervor, gibt aber gleichzeitig an, dass es nicht unter allen Umständen zu verwenden ist.

Villermet und Mannheim schlagen vor[10]): Die Wolle zuerst

---

[1]) Muspratts Chemie 3. Aufl., **6** (H. Grothe, Textilindustrie), 959.

[2]) Dinglers Journ. **183**, 479. Wagners Jahresb. 1867, 555.

[3]) Monit. scientif. 1867, 973.

[4]) Z. B. von: G. Müller, Henneberg, Gräger, Hetsey, Reinfeld, Bouet, de Werschin, Preyss, Heller, Kühn etc. etc. Näheres hierüber siehe Muspratts Chemie 3. Aufl., **6**, 960.

[5]) Hessisches Gewerbeblatt 1871, Nr. 15. Dinglers Journ. **200**, 423. Wagners Jahresb. 1871, 710.

[6]) Die Wasserglasseife soll sich nach Muspratt (siehe weiter oben) besonders in Russland als Wollwaschmittel eingebürgert haben.

[7]) O. Büchner, Die neuen Wascheinrichtungen. Weimar 1868, 79.

[8]) Zeitschrift des Ver. für Wollinteressenten 1871, 212.

[9]) Deutsche polyt. Ztg. 1875, 171. Wagners Jahresb. 1875, 934.

[10]) Génie industriel 1856, 120. Wagners Jahresb. 1856, 293.

mit reiner Pottaschelösung zu behandeln, später aber eine von einer früheren Entschweissung herrührende, von groben Verunreinigungen befreite und allenfalls konzentrierte Pottaschelösung anzuwenden.

Die Temperatur des Bades sei 50 bis 60° bei 10 Minuten Dauer, dann kommt ein Bad von heissem Wasser von derselben Temperatur zur Entfernung der Verunreinigungen und dann einige Sekunden ein Sauerbad.

Die so gereinigte Wolle soll nach Angaben der Verfasser sich weicher anfühlen als die mit Seifen behandelte, mehr Festigkeit und Elastizität besitzen, geruchlos sein und bei der Aufbewahrung nicht gelblich werden.

Ein ähnliches Verfahren liess sich K. Kraut[1]) in England patentieren. Die Wolle wird in gewöhnlichen Wollwaschmaschinen mit warmem Wasser gewaschen, dem Pottasche zugesetzt worden ist. Die Waschwässer lässt man in Behältern absitzen, dampft dann die zurückbleibende Flüssigkeit zur Trockne ein und erhitzt sie auf dem Herde eines Flammofens. Der Rückstand enthält neben der zum Waschen verwendeten Pottasche auch das in der Wolle vorhanden gewesene Kali, ebenfalls zum grössten Teil in Form von Pottasche. Die durch Auslaugen des Rückstandes gewonnene Pottaschelösung wird teils wieder zum Waschen von Wolle verwendet, teils kann sie als Pottasche aus Wollschweiss für den Verkauf abgedampft und calciniert werden.

Nach H. W. Langbeck[2]) wird die Wolle zunächst mit Wasser von nicht über 44° gewaschen, wobei die Kalisalze mit wenig Kaliseife in Lösung gehen. Dieselbe wird dann abgepresst und zentrifugiert, sowie mit einer Seifenlauge, bestehend aus einer Emulsion von Olivenöl und Kalilauge, gewaschen. Diese Lauge nimmt das gesamte Fett und den ganzen Schmutz der Wolle auf und wird auf Wollfett verarbeitet. Die Wolle wird nun mit Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet[3]).

Derzeit werden zum Wollwaschen vorzugsweise nebst kohlensauren Alkalien[4]) Seifenlösungen[5]) mit gutem Erfolge verwendet.

---

[1]) Deutsche Industriezeitung 1874, 308. Wagners Jahresb. 1874, 417.

[2]) Engl. Pat. Nr. 66 vom 2. Juni 1889. Fitticas Jahresb. für Chemie 1890, 2864. Chem. Ztg. 1890, 808.

[3]) Langbeck modifiziert sein Verfahren, indem er gleich die ungeweichte Wolle mit Seifenlauge behandelt, die erhaltene Flüssigkeit konzentriert, diese mit Säure behandelt und erhitzt, um die Fettsäuren der Seife und des Wollfettes frei zu machen, und diese dann auf verschiedene Weise zu gewinnen.

[4]) Höchstens 5 kg auf 100 kg Wolle.

[5]) Harz- oder Fettkernseifen (5 bis 15 kg auf 100 kg Wolle). Abkochungen von Quillaya saponaria, Saponaria officinalis etc. werden öfters den Sodalaugen

Hierbei ist die Auswahl und Konzentration der Laugen (Soda- oder Seifenlaugen) von grosser Wichtigkeit, indem diese bei genügend kräftiger Einwirkung doch keinen schädlichen Einfluss auf die Haare ausüben sollen.

Bei der Einwirkung aller bisher besprochenen Waschmittel wird, um den Waschprozess zu beschleunigen, die Flüssigkeit stets erwärmt angewendet und zwar gewöhnlich auf 30 bis 50°, da eine über 60° gesteigerte Temperatur die Wolle beschädigen würde. Von Vorteil für eine raschere und günstigere Durchführung dieses Prozesses ist auch die fortwährende Bewegung der Flüssigkeit, daher sind bei den heute in Anwendung kommenden Waschmaschinen, welche ein kontinuierliches Waschen gestatten, mechanische Vorrichtungen angebracht, welche die Wolle in Bewegung erhalten, ohne dass eine verfilzende Wirkung eintritt.

Ursprünglich wurden zum Wollwaschen „Körbe", sodann an Stangen befestigte grosse „Senkkörbe" verwendet.

Als eine der ersten Wollwaschmaschinen[1]) ist die von Sehlmacher[2]) zu bezeichnen, ihr folgten die von Leroy, Ralp, Norton, Desplas etc.

Der Hauptsache nach bestehen die Waschmaschinen[3]) aus Gefässen zur Aufnahme der Wolle und der Waschflüssigkeit, sowie einem Apparate, der die Wolle bewegt.

Bei besseren Waschmaschinen ist noch eine mechanische Vorrichtung zum Ausheben der Wolle aus dem Bottich und zum Auspressen derselben vorhanden.

---

zugesetzt, um deren schädlichen Einfluss zu schwächen. Nach W. J. Menzies (Seifenfabrikant 1881, 169; Wagners Jahresb. 1881, 937) ist neutrale Kaliseife der Natronseife vorzuziehen. Nach einem Verfahren von F. Raschig (D.R.P. Nr. 86560 vom 17. Mai 1895) soll sich die Anwendung von 4 Teilen Natronseife auf 1 Teil Kresol (oder dessen Natronverbindung) zum Waschen von Rohwolle gut bewähren. Siehe auch Herbig: Ztschr. für die ges. Textil-Ind. 1897/98.

[1]) Muspratts Chemie 3. Aufl., **6**, 962.

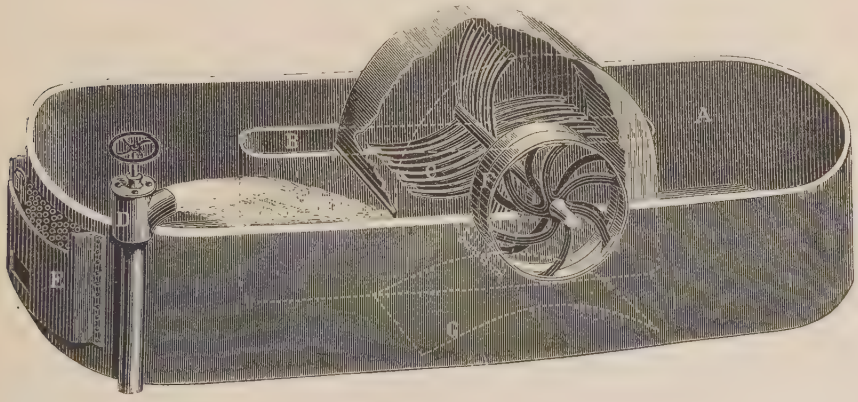
[2]) Die Wollwaschmaschine von Sehlmacher rührt vom Jahre 1832 her. Sie bestand aus einem länglichen Bottich und einem durch gekröpfte Welle mechanisch bewegten Gabelrechen. Dieselbe setzte die Rückenwäsche voraus.

[3]) Karmarsch und Heerens Technisches Handwörterbuch, 3. Aufl., bearbeitet von Kick und Gintl, 1880, **4**, 621. Wir besprechen hier und im folgenden die eigentlichen „Wollwaschmaschinen", durch die das Entschweissen und eigentliche Waschen (eventuell auch ein Spülen) vorgenommen wird, ohne die Wollspülmaschinen in Betracht zu ziehen, da wir uns ja hier nicht mit der Weiterverarbeitung der Wolle beschäftigen.

Zur Ersparung von Lauge und Wasser, sowie zur Erzielung einer vollkommenen Wäsche ist es zweckmässig, diese mehrfach und in der Weise zu wiederholen, dass in einem Waschbottich die rohe Wolle mit Lauge entschweisst, in einem zweiten gewaschen und in einem dritten gespült, und dass die Flüssigkeit umgekehrt von Zeit zu Zeit von dem dritten in den zweiten, von diesem in den ersten und von diesem in ein Sammelbassin entleert wird.

Aus den von verschiedenen, namentlich aber von Peltzer (1855) herrührenden Konstruktionen ist die Waschmaschine mit Kreislauf hervorgegangen. Eine derselben[1]) (Fig. 11) sei hier besprochen: Sie besteht aus einem Bottich (A), der mit Wasser gefüllt und der an

Fig. 11.



Waschapparat.
(Nach Muspratts Chemie III. Aufl. 6. Bd. S. 962.)

der vorderen Seite mit einem gelochten Schieber und Abflussapparat (E) versehen ist. In dem Bottich befindet sich eine konzentrisch eingebaute Mittelwand (B), wodurch der Bottich in ein Zirkulationsgefäss verwandelt wird. Am Apparat befindet sich noch ein Flügelrad (C), welches durch Scheiben (F) in Betrieb zu setzen ist und nach unten den Berg (G) auf dem Boden tangentiert. Durch eine brauseähnliche Vorrichtung (D) wird der Zu- und Abfluss besorgt.

Eine gänzliche Aenderung musste man mit den bestehenden Maschinen vornehmen, als man den Wollschweiss verarbeiten wollte, und es entstanden so die in den Fabriketablissements heute allgemein eingeführten Leviathan-Wollwaschmaschinen.

---

[1]) Muspratts Chemie 3. Aufl., 6, 962.

Als Erfinder dieser aus mehreren selbständigen Teilen und selbstthätigen Bewegungsmechanismen bestehenden Maschinen werden genannt Grand Ry Kaivers (im Jahre 1864) und Eugène Mélen[1]), beide in Verviers.

Die Leviathan-Wollwaschmaschinen[2]) sind Maschinensysteme, bei welchen mehrere (3, 4 ev. 5) voneinander in Konstruktion nicht wesentlich abweichende Teile (Bottiche, Kufen, Passagen) zu einer einzigen Maschine verbunden.

Besitzt eine Leviathan-Wollwaschmaschine z. B. drei Bottiche, so dienen — sofern das Spülen nicht (wie üblich) auf eigens aufgestellten Spülmaschinen vorgenommen wird — der erste Bottich zum Entschweissen, der zweite zum Waschen, der dritte zum Spülen.

Von neueren Konstruktionen der automatisch wirkenden Leviathan-Wollwaschmaschinen seien erwähnt:

1. Die Leviathan-Wollwaschmaschine von Henri Demeuse und Cie. in Aachen.

2. Die Leviathan-Wollwaschmaschine von Alexandre Déru in Verviers.

1. Die Leviathan-Wollwaschmaschine von Henri Demeuse und Cie. in Aachen.

Diese Maschine besteht gewöhnlich aus drei gleich eingerichteten voneinander getrennten schmiedeeisernen Bottichen (Fig. 12 zeigt einen Längsschnitt durch den ersten Bottich, den Entschweiss- oder Einweichbottich). Die zu waschende Wolle wird vom Arbeiter zwischen die Flügel der Eintauchwalze (Plongeur) a in möglichst gleichen Portionen gelegt und von dieser langsam und gleichmässig untergetaucht, alsdann von dem ersten Kurbelrechen (Gabelrechen, Fortführrechen) b erfasst, gehoben — so dass Schmutz, Sand u. dergl. zu Boden fallen kann — und weiter geschoben gegen den zweiten Rechen c, der die Wolle, ehe dieselbe niedersinken kann, erfasst und dem Aufrücker (Schieb-Elevator) d übergibt, der sie längs des schräg aufsteigenden Flächenteiles des Siebbodens e in gleichmässiger Schichte emporschiebt, so dass das Druckwalzenpaar (Quetschwalzenpaar) f die

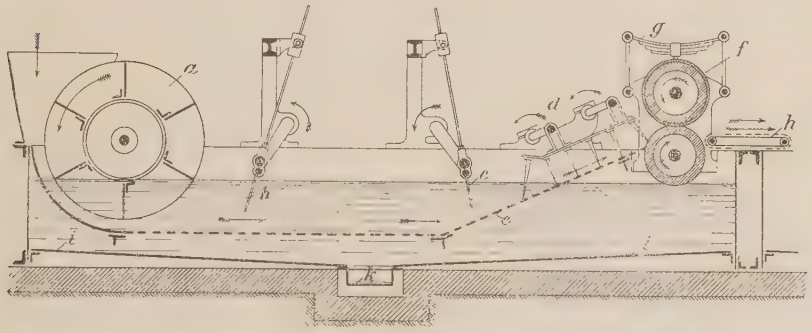
[1]) Mélen suchte bereits im Jahre 1863 um die Erteilung eines diesbezüglichen Patentes nach.

[2]) Julius Zipser, „Apparate, Geräte und Maschinen der Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Garn- und Zeugdruckerei". Wien und Leipzig 1894. 6 u. ff.

Wolle erfassen und ausquetschen kann. (Oberwalze des Walzenpaares mit Hanfseil oder Kammzug umwickelt, in Coulisse nach oben ausweichbar gelagert und durch gespannte Wagenfedern [Lamellenfeder] g kräftig niedergedrückt). Nach dem Ausquetschen, wodurch harte Schmutzstellen (Klunkern) geöffnet werden und die Schmutzbrühe Gelegenheit hat in den Bottich zurückzufliessen, gelangt die Wolle mittels des endlosen Abführtisches h in den zweiten Bottich, wo sie in der Waschflotte denselben Weg zurücklegt, um da wieder ausgequetscht und dem letzten Bottich übergeben zu werden, wo ein Fertigwaschen (bei 4 Bottichen) bezw. ein Spülen (bei 3 Bottichen) stattfindet.

Alle Bottiche besitzen einen falschen Boden aus einzelnen, leicht herausnehmbaren Siebplatten bestehend; die festen Böden i fallen gegen

Fig. 12.



Leviathan-Wollwaschmaschine (I Bottich), System Henri Demeuse und Cie. in Aachen.
(Schnitt nach Zipsers Atlas Tafel 1.)

die Mitte schräg ab und bewirken so ein Ablagern des dickflüssigen Schmutzes im Schlammsammler k, aus welchem derselbe nach Bedarf während des Betriebes durch Oeffnen des Bodenventiles abgelassen werden kann.

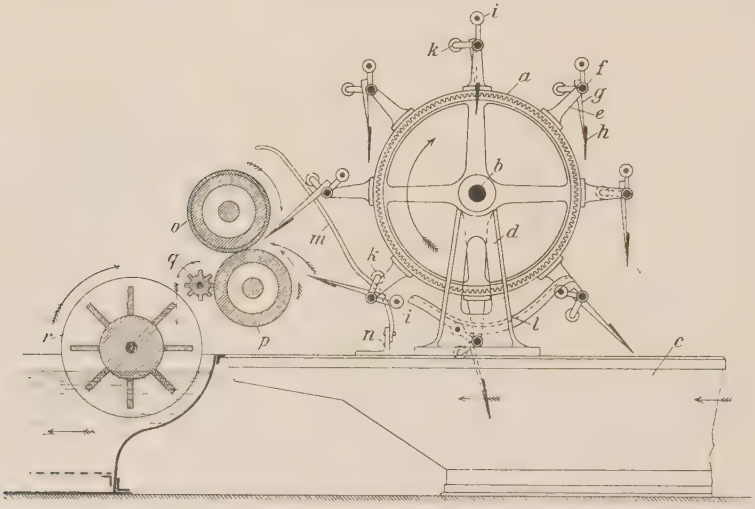
Die einzelnen Bottiche sind untereinander durch Injektoren oder Strahlpumpen verbunden, welche die rasche Ueberführung der Waschflotte und ein Anwärmen der Flotte durch die Kondensation des Betriebdampfes erlauben.

Früher waren die einzelnen Bottiche eines Leviathans terrassenförmig neben- und übereinander angeordnet, eine Aufstellungsart, welche vielfacher Uebelstände wegen in der Neuzeit gänzlich verlassen worden ist.

2. Die Leviathan-Wollwaschmaschine, Patent Alexandre Déru in Verviers.

Dieselbe weist in der Gesamtanordnung der einzelnen Bottiche keinen Unterschied gegenüber der zuvor beschriebenen auf, sie besitzt jedoch Doppelkurbelrechen für die Fortbewegung der Wolle in jedem Bottiche und zeichnet sich durch einen geradezu vorzüglich wirkenden Ausheber oder Elevator aus, so dass diese erst jüngst eingeführte Maschine mit Recht grossen Anklang und grosse Beliebtheit in den Wollwäschereien gefunden hat.

Fig. 13.



Leviathan-Wollwaschmaschine System Alex. Déru in Verviers.
(Schnitt und Ansicht nach Zipsers Atlas Tafel 3.)

Der Ausheber und das Quetschwalzenpaar des ersten Bottichs und die Tauchwalze des zweiten Bottichs sind durch Fig. 13 dargestellt.

Die Konstruktion und die Wirkungsweise des Aushebers (Elevators), des wichtigsten Arbeitsorganes der Maschine ist folgende: er besteht aus zwei Radkränzen a, welche auf der Ausheberwelle b, die in zwei auf den Bordwänden des Bottichs c stehenden Lagerböcken d horizontal drehbar gelagert ist, aufgekeilt sind. Sie dienen als Träger für die kleinen Lager e, der Gabelbolzen f und der Abspültassen g, mit den daran befestigten Zinkengabeln h, welche dergestalt freipendelnd aufgehängt sind. Auf den Gabelbolzen f sitzen an kurzen Armen zwei Ablenkrollen i und k, die eine i am vordern, die andere

k am hintern Ende ausserhalb der Radkränze a, während die Abspültassen g mit den angenieteten 17 Zinken h zwischen den Radkränzen (über dem Bottich) sich befinden. Weiters sind noch zwei Gleitbahnen (Leitschienen) vorhanden und zwar eine l an der Innenseite des vorderen Lagerbockes d, die zweite m an einem Winkel n, aufgeschraubt auf der hintern Bordwand. Verfolgt man eine der Aushebgabeln während der Drehung der Elevatorwelle in dem gezeichneten Pfeilsinne, so sieht man leicht ein, dass die Gabel so lange freipendelnd senkrecht herabhängt, wie die Ablenkrolle i auf keinen Widerstand stösst. Geschieht dies, — und es ist das der Fall, sobald sie bei fortschreitender Drehung an die vordere Gleitschiene l gelangt — so erfährt die Gabel eine rasche Ablenkung, die das Ausheben einer Portion Wolle aus dem Bottiche zur Folge hat.

Verliesse nun die Ablenkrolle i im weiteren Verlaufe der Drehbewegung die Gleitschiene l, so würde die Gabel g h sofort wieder herabfallen und die gehobene Wollportion fallen lassen.

Dies ist jedoch nicht beabsichtigt, im Gegenteil soll die emporgehobene Wollportion zwischen die Quetschwalzen o p gebracht werden. Zu diesem Behufe ist die Leitschiene m vorhanden, auf welche sich die Gleitrolle k auflegt. Die Form der Leitschiene m ist so gewählt, dass sich die Gabelzinkenspitzen möglichst weit zwischen die Quetschwalzen schieben und sich dann an der Oberwalze o, diese berührend, hinbewegen, bevor sie wieder — bei entsprechend fortgeschrittener Drehung des ganzen Mechanismus — auspendeln können.

Die Wolle wird derartig den Quetschwalzen sehr zweckmässig dargeboten, sie wird aber auch durch die von der Abspültasse bei deren Hebung aufgenommene und nun abfliessende Waschflotte abgespült und überdies beim Hinstreichen der Gabelspitzen an der oberen Quetschwalze von dieser abgenommen, sofern noch solche an den Gabelspitzen hängen geblieben sein sollte.

Das Quetschwalzenpaar liegt hier in zwei mit den Bottichen nicht in Verbindung stehenden gusseisernen Gestellen (Oberwalze in Coulissenlager, mit Hanfseil und Kammzug bewickelt und durch doppelte Gewichtshebelübersetzung stark belastet).

Die rasch rotierende hölzerne Schlagwalze q nimmt die etwa hängenbleibende Wolle ab und wirft sie in die Abteilungen der Tauchwalze r des zweiten Bottichs, wo sie neuerdings untergetaucht und von den Doppelkurbelrechen dem Elevator zugeschoben wird, der sie dann ins nächste Quetschwerk bringt. Der gleiche Arbeitsvorgang wiederholt sich dann noch 2- oder 3mal, je nachdem vier oder fünf

Bottiche zu einer einzigen Maschine vereinigt sind. Schlammablass erfolgt durch eine mit Mannlochverschluss versehene Oeffnung an der tiefsten Stelle einer Seitenwand jedes einzelnen Bottichs; Ueberführung der Waschflotte aus einem Bottich in den andern durch Injektor; Anwärmen der Flotte durch direkt eingeleiteten Dampf.

*

Im Anhang sei noch erwähnt: dass J. L. Larcade [1]) zum Entfetten der Wolle die Anwendung von Gips, H. Löbner [2]) die Behandlung mit Thon vorschlagen; nach der Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie [3]) soll sich ein durch Verseifung hergestelltes Präparat, „Sulfolin" genannt, zu Entfettungszwecken gut bewähren, und ebenso sollen nach Rohart [4]) Alkalisulfhydrate insbesondere dasjenige des Kaliums gut verwendbar sein. Nach einem von E. R. Lagerie [5]) ausgearbeiteten Verfahren wird die frische Wolle mittels fettreichen Wassers die bereits entfettete dagegen mit fettarmem oder reinem Wasser im luftleeren Raume behandelt.

III. Gewinnung des rohen und gereinigten Wollfettes.

Die von der Fabrikswäsche aus dem Leviathan resultierenden Wollwaschwässer [6]) sind wesentlich eine Emulsion des Wollfettes in dem zum Waschen verwendeten Seifenwasser und enthalten ausser den Bestandteilen der verwendeten Seife und des Wollfettes freies Alkali und mechanisch beigemengten Schmutz. Zur Verarbeitung dieser Wässer [7]) werden dieselben zunächst einer Klärung in Klärkufen unterworfen, um die spezifisch schwersten Verunreinigungen abzuscheiden, und sodann behufs der Gewinnung des Fettes entweder direkt mit Schwefelsäure zersetzt oder einer Fällung mit Chlorcalcium und Kalk

[1]) Moniteur de la Teinture 5. Mai 1874.

[2]) Deutsches Wollengewerbe 1893.

[3]) Jahrgang 1893, 174.

[4]) D.R.P. Nr. 44732 vom 8. Febr. 1888 von François Ferd. Rohart und Frau Rohart geb. Marie Léontine Rufin. Paris.

[5]) D.R.P. Nr. 68738 vom 5. Oktober 1892 und Zus.-Pat. Nr. 79937 vom 26. Juni 1894. Wagners Jahresb. 1893, 975 und 1895, 954.

[6]) Karmarsch und Heerens Technisches Wörterbuch, bearbeitet von Kick-Gintl, 3. Aufl., **10**, 797.

[7]) Ebenso kann man das Wollfett aus den Waschwässern, bei welchen man Alkalicarbonatlösungen verwendet, oder durch Extraktion der Schafwolle mit flüchtigen Lösungsmitteln gewinnen. Selbstverständlich erhält man nur in letzterem Falle das eigentliche „Wollfett", während sonst das Fett der Seife beigemengt ist.

unterworfen, und der Schlamm der abgeschiedenen Kalkseife mittels Salzsäure zersetzt.

Das älteste Verfahren [1]), um das Fett aus den Seifenwässern der Wollwäschereien zu gewinnen, bestand in der Fällung der Seifenwaschwässer durch Kalkbrei, Trocknen des erhaltenen Niederschlages und Verwertung desselben zur Leuchtgasdarstellung. Schwierigkeiten wie Trocknen der Kalkfettmasse, das Hinzugeben der richtigen Menge von Kalkbrei etc., denen man hier begegnet, gaben Anlass, nach besseren Verfahren zu suchen.

Später wurde ein rationelleres Verfahren [2]) zur Wiedergewinnung der Fette durch direkte Zersetzung der fetthaltigen Waschwässer durch Schwefelsäure eingeführt.

Hierbei scheiden sich die Fettsäuren der Seifenlösung und auch das von letzterer aufgenommene Wollfett, verunreinigt durch Sand und andere feste mechanische Beimengungen etc., die der Wolle anhafteten, in Form einer kompakten Masse ab, deren weitere Reinigung allerdings mit Fettverlusten verbunden ist.

Die Gewinnung zerfällt in 4 Operationen:

1. Zersetzung der Seifenwässer mittels Schwefelsäure.
2. Filtrieren der abgeschiedenen Fettsubstanzen.
3. Kaltes und dann warmes Auspressen derselben.
4. Raffinieren, Läutern, Entsäuern und Bleichen des gewonnenen Fettes, wobei als Bleichflüssigkeit meistens eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumchromat angewendet wird [3]).

H. Vohl [4]) hat im Jahre 1867 ein Verfahren angegeben, mittels

---

[1]) Wagners Jahresb. 1870, 691. Siehe auch Grothe, Technologie der Gespinstfasern **1**, 83. Dinglers Journ. 1875, **216**, 517. Dieses Kalkverfahren wurde zuerst von Schwamborn in Aachen eingeführt.

[2]) Dinglers Journ. **195**, 173.

[3]) Die so gebleichte Fettsubstanz von wechselnder Zusammensetzung, enthaltend neben dem eigentlichen Wollfette (Fette der Wolle) noch das Fett der angewendeten Seifen, wird im Handel kurzweg als „Wollfett" bezeichnet.

[4]) Dinglers Journ. **185**, 465. Wagners Jahresb. 1867, 705. Muspratts Chemie 3. Aufl., **6**, 965: Man versetzt die Seifenwässer so lange mit einer wässerigen Auflösung von Chlorcalcium, als noch irgend ein käsiger Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird durch Abseihen in Körben, die mit grobem Hanftuch gefüttert sind, abgeschieden und alsdann abgetrocknet und durch Pressen vom Wasser befreit. Die entwässerte Masse wird dann in mit Deckeln verschlossene Kufen gebracht und nun mit entsprechender Menge schwefelsäurefreier Salzsäure zersetzt. Durch direktes Einleiten von Wasserdampf wird die Zersetzung wesentlich befördert und die abgeschiedene fette Säure flüssig erhalten.

Nach vollständiger Zersetzung der Kalkseife überlässt man das Gemisch

welchem die Seifenwässer zuerst durch Chlorcalciumlösung zersetzt werden und die so erhaltene Kalkseife durch Salzsäure zerlegt und dadurch die Fettsäuren abgeschieden werden.

Dis Operationen bestehen demnach in:

1. Fällung der Seifenwässer.
2. Zersetzung der Kalkseife,
3. Läuterung der gewonnenen Fettsäuren.

Beide der hier prinzipiell beschriebenen Verfahren[1]), die unmittelbare Zersetzung mit Schwefelsäure und das der vorhergehenden Fällung mit Chlorcalcium werden gegenwärtig in vervollkommender Weise modifiziert durchgeführt.

a) Für das Schwefelsäureverfahren wird die geklärte, jedoch stets noch milchigtrübe Flüssigkeit in Zersetzungsbottiche von ca. 7 cbm Inhalt abgelassen, mit Schwefelsäure von 50 bis 60° Bé bis zur vollständigen Fällung versetzt, wofür etwa 1,5 bis 3,2 l pro cbm genügen und hierauf mit direktem Dampf auf 65 bis 67° C. erwärmt, wobei sich das Fett als körnige braune Masse an der Oberfläche sammelt. Dieses wird durch Ablassen der Brühe von jener getrennt, abtropfen gelassen und hierauf zuerst kalt und endlich, nachdem das anhaftende Wasser entfernt ist, zwischen geheizten Platten warm gepresst. Das abgepresste Fett wird sodann durch nochmaliges Aufkochen mit Schwefelsäure gereinigt und endlich durch indirekte Dampfheizung getrocknet.

b) Bei dem Fällungsverfahren werden die Waschwässer mit der zur Fällung erforderlichen Menge an Chlorcalcium unter Zusatz von etwas Kalkmilch[2]) versetzt, mässig erwärmt und der abgeschiedene Niederschlag nach dem Absetzen in Filterpressen abgepresst. Er wird hierauf in Wasser verteilt, in der Wärme mit der zur Zersetzung erforderlichen Salzsäuremenge zersetzt und das abgeschiedene Fett

6 Stunden lang der Ruhe und lässt alsdann durch einen am Boden der Kufe sich befindenden Hahn die Chlorcalciumlösung ab, welche zu neuer Fällung verwendbar ist. Die Fettmasse wird nun nochmals mit der Hälfte der zur Zersetzung angewendeten Masse verdünnter Salzsäure gemischt und ½ bis ¾ Stunden lang mit Wasserdampf behandelt.

Die aus der Kalkseife abgeschiedenen Fettsäuren, welche grössere anhaftende Mengen von Chloralkalien enthalten, werden nach dem Läutern gebleicht.

[1]) Eine Kritik dieser Verfahren (des sauren und basischen) liefert F. Wallenstein, Chem. Revue 1901, 2. Hier wird auch die Merzsche Modifikation des bas. Verf. (1. Reinigung der Abwässer mit Kalk; 2. Extraktion der Kalkseife mit Benzin) besprochen.

[2]) Um die Entstehung eines Niederschlages von kohlensaurem Kalk zu vermeiden, schlägt W. Graff (D.R.P. Nr. 41597 vom 16. Sept. 1886) die Anwendung einer sauren Chlorcalciumlösung vor.

nach dem Waschen mit Wasser in derselben Weise behandelt wie der bei dem Schwefelsäureverfahren resultierende.

Als Bleichflüssigkeit für das raffinierte und entsäuerte Fett dient, wie schon früher erwähnt wurde, meistens eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat[1]), und zwar kommen auf einen Teil Kaliumbichromat 3 Teile Schwefelsäure von 66° Bé und 10 bis 12 Teile Wasser. Hauptbedingung für das Gelingen der Bleichoperation ist die innige Berührung der Bleichflüssigkeit mit dem Bleichgut. Besonders ist zu beachten, dass beim Bleichen die Temperatur den Schmelzpunkt des Fettes nur um wenige Grade übersteige, da bei höherer Temperatur infolge der dadurch herbeigeführten Dünnflüssigkeit des Fettes eine andauernde innige Mischung mit der Bleichflüssigkeit äusserst schwer zu erreichen ist. An Stelle der angegebenen Bleichflüssigkeit wird auch öfters eine mit Salzsäure versetzte Natriumbichromatlösung angewendet: dieselbe bietet verschiedene Vorteile wie leichtere Wasserlöslichkeit und den billigeren Preis des Natronsalzes, und dass hier als bleichend wirkendes Agens nebst dem Sauerstoff auch Chlor auftritt.

Die Bleichoperation dauert bei gutem Gange ungefähr 20 Minuten, dann wird die grüne Unterlauge abgezogen und das zurückbleibende Fett wiederholt mit heissem Wasser gewaschen.

Von anderen Vorschlägen zur Gewinnung des Wollfettes seien noch folgende beschrieben: Nach E. Neumann[2]) werden die Abwässer von Wollwäschereien mit Kalkmilch (½ bis 1%) versetzt unter gleichzeitigem Umrühren und um die Ausscheidung zu befördern wird etwas Magnesium- bezw. Eisensulfat hinzugefügt. Durch die Umsetzung des Kalkes mit dem schwefelsauren Salze in Gips einerseits und Magnesiumoxydhydrat bezw. Eisenoxydul andererseits erfolgt eine sofortige Klärung des Wassers, indem das Magnesiumhydroxyd im statu nascendi sich mit gelösten Stoffen verbindet und im Verein mit dem spezifisch schwereren Gips einen Niederschlag bildet, welcher suspendierte Stoffe (Wollfasern etc.) und die neugebildeten unlöslichen Verbindungen mit herniederreisst. Die Wässer gehen jetzt durch eine Filterpresse, das Wasser fliesst ganz klar ab, während der Niederschlag in Form von festen Kuchen auf die bereits beschriebene Weise mittels Säuren zerlegt wird, oder man verfährt wie bei der Verwertung des Wollfettes angegeben.

---

[1]) Siehe Herbig, Zeitschrift für die ges. Text.-Ind. 1899/1900, 195.

[2]) Industrie-Blätter 1878, Nr. 29, 267. D.R.P. Nr. 11112. Chem. Ind. 1894, 153.

Um geruchloses Wollfett zu erhalten, sollen nach Angaben der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen[1]) die Wollwaschwässer zur Abscheidung des Wollfettschlammes nicht mit Schwefelsäure oder Salzsäure, sondern mit schwefliger Säure behandelt werden.

Die schweflige Säure verhindert die sonst sehr rasch eintretende Fäulnis der Waschwässer und führt den aus der Zersetzung von Schwefelalkalien im Wollschweiss herrührenden Schwefelwasserstoff in unterschwefligsaure Salze und Schwefel über, während derselbe sonst ins Wollfett übergeht und ihm einen nicht leicht zu beseitigenden unangenehmen Geruch erteilt.

Die nach dem Verfahren von Langbeck beim Waschen der Wolle herrührende Lauge[2]) (siehe früher), welche das gesamte Fett und den ganzen Schmutz der Wolle enthält, wird im Vacuumapparate so weit als möglich eingedampft und dann wiederholt mit 50- bis 60%igem Weingeist gewaschen, wobei die Seife in Lösung geht, während das Wollfett und der Schmutz zurückbleiben.

Letztere werden danach durch warmes Pressen oder vermittels eines Lösungsmittels getrennt. Die alkoholische Seifenlösung enthält noch ziemlich viel Wollfett; sie wird im kalten Zustande durch Flanelltücher filtriert und wird der Rückstand nach dem Versetzen mit Säuren in der Kerzenfabrikation verwendet.

Nach R. B. Griffin[3]) werden die Wollwaschwässer durch Eindampfen konzentriert, der Rückstand mit einem säurehaltigen aufsaugend wirkenden Stoff (vorzugsweise phosphorsaurer Kalk) vermischt, dann das Gemenge erhitzt, um das Wasser zu entfernen, und endlich das Wollfett durch Pressen oder auf andere Weise von den festen Stoffen getrennt, wobei die Rückstände als Düngemittel Verwendung finden können.

In jüngster Zeit hat E. Vial[4]) ein Verfahren angegeben, bei welchem der in oben beschriebener Weise durch Zusatz von Säuren erhaltene Niederschlag mit einer gewissen Menge von Wollfett oder anderen Fetten versetzt und erhitzt wird, wodurch sowohl die Verdampfung des Wassers wie auch die Trennung der geschmolzenen Fettsubstanzen von den Verunreinigungen befördert wird.

---

[1]) D.R.P. Nr. 55056 vom 15. Juni 1890. Wagners Jahresb. 1891, 1164.
[2]) Fitticas Jahresb. für Chemie 1890, 2864.
[3]) D.R.P. Nr. 66754 vom 3. Mai 1892. Wagners Jahresb. 1893, 1077.
[4]) D.R.P. Nr. 99953 vom 18. Aug. 1897. Chem. Ind. 1898, 534; siehe auch das vor sehr kurzer Zeit erhaltene belgische Zusatzpatent Nr. 150289.

John Smith and Sons, Limited und Walter Leach geben folgendes Verfahren zur Gewinnung des Fettes und der Pottasche aus den Waschlaugen der Wollwäschereien[1]) an:

Die Wolle wird in ihrem rohen Zustande in einer alkalischen Lösung in gewöhnlicher Weise mit Seife gewaschen. Nach diesem Waschen enthält die Flüssigkeit das natürliche Fett und das Alkali (die Pottasche), welche der Wolle anhaften. Durch Konzentrieren der Waschflüssigkeit z. B. auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ ihres vorherigen Volumens wird ein so grosser Unterschied zwischen der Dichtigkeit des Fettes und der Alkalilösung erzielt, dass die Trennung dieser beiden Massen auf mechanischem Wege zweckmässig mittels einer Zentrifuge möglich ist. Die Dichte des Fettes beträgt etwa 0,916, während das spezifische Gewicht der Alkalilösung durch die Konzentrierung auf 1,350 bis 1,40 gebracht werden kann.

Das so abgetrennte Fett ist praktisch alles Wollfett und die aus der Zentrifuge abfliessende Flüssigkeit, eine Lösung von Pottasche bezw. Alkali. Sowohl das Fett wie auch die Alkaliflüssigkeit werden dann in bereits angegebener Weise weiter verarbeitet.

W. Kleemann[2]) teilt über die Färbung des rohen Wollfettes und über die Herstellung heller Produkte daraus folgendes mit:

Die mehr oder weniger dunkle Färbung des gewöhnlichen Wollfettes rührt von einem Gehalt an Zersetzungsprodukten der leim- und eiweissartigen Substanzen her. Mittel, welche geeignet sind, diese Fremdkörper aus einer Lösung von Wollfett in Benzin oder anderen fettlösenden Mitteln zu entfernen, sind Gerbsäure, Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure, Essigsäure oder Bleiacetat unter gleichzeitiger aufeinander folgender Mitwirkung von Alkohol.

Die von dem durch Phosphorsäure etc. erhaltenen Niederschlage getrennte, nunmehr hellgelb aussehende Benzinlösung kann sofort eingedampft werden, wobei ein helles gelbes Fett zurückbleibt.

Kleemann ersetzt später in einem Zusatzpatent[3]) den Zusatz von Alkohol zur Fettlösung durch entsprechend anhaltendes Erhitzen unter gleichzeitiger Einwirkung von Phosphorsäure.

Zum Zwecke der Extraktion und Gewinnung des Wollfettes im

---

[1]) D.R.P. Nr. 113894 vom 13. Januar 1899; Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 942.

[2]) D.R.P. Nr. 76381 vom 26. Mai 1893. Chem. Ztg. 1894, 1325.

[3]) D.R.P. Nr. 86707 vom 11. Aug. 1895. Zus.-Pat. zu D.R.P. Nr. 76381. Chem. Ind. 1896, 422.

wasserfreien Zustande aus dem Fettschlamm wird nach W. Kleemann[1]) dieser verseift oder unverseift, der gleichzeitigen Behandlung und Einwirkung von Benzin und geringen Mengen (2 bis 3%) konzentrierter Schwefelsäure unterworfen[2]). Man versetzt den Fettschlamm z. B. nach dem Verseifen mit Benzin, emulgiert die Masse durch ein Rührwerk und setzt nun eine geringe Menge von konzentrierter Schwefelsäure hinzu.

Hierauf wird das Rührwerk abgestellt, worauf die Trennung der Schichten sich rasch vollzieht, und nach dem Verdunsten der Benzinlösung erhält man das Wollfett direkt als Handelsware.

*

Da das Wollfett die Eigenschaft besitzt, bei gewöhnlicher Temperatur Wasser aufzunehmen und zu binden unter Bildung einer salbenartigen Substanz, Lanolin[3]) genannt, welche sich wie eine homogene Masse bei gewöhnlicher Temperatur verhält, während beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser dieselbe in Wollfett und Wasser zerfällt, empfiehlt O. Braun als erster im Jahre 1882[4]) die Abscheidung und Reinigung der genannten Mischung nach folgendem Verfahren[5]):

Die noch frischen unzersetzten Waschlaugen gehen durch eine Absetzzentrifuge, in welcher der Schmutz und das Fett voneinander getrennt werden, während das gereinigte Seifenwasser durch ein Rohr ununterbrochen abgezogen und direkt in den zur Säuerung dienenden Bottich geleitet wird.

Dieses so gewonnene rohe Lanolin wird durch mechanische Vorrichtungen so lange mit kaltem fliessenden Wasser durchgeknetet, bis das abfliessende Wasser so klar wie das zufliessende ist.

Darauf wird das Rohlanolin mit Wasser erhitzt und dadurch in seine Bestandteile Wasser und Fett zerlegt. Letzteres wird oben abgeschöpft und gekühlt und kann dann noch erforderlichenfalls zur weiteren Reinigung in geschmolzenem Zustande ausgeschleudert oder

---

[1]) D.R.P. Nr. 74646 vom 30. Okt. 1892. Chem. Ztg. 1894, 885.

[2]) Für den Fall, dass verseiftes Wollfett verarbeitet wird, muss die zugesetzte Schwefelsäure ausreichen, um die vorhandenen Seifen zu zersetzen.

[3]) Ueber die verschiedenen Bezeichnungen für Lanolin siehe später.

[4]) Gereinigtes, völlig neutrales Wollfett unter dem Namen Lanolin wurde von der Firma Jaffé und Darmstädter in Charlottenburg erst im Jahre 1885 in den Handel gebracht.

[5]) D.R.P. Nr. 22516 vom 20. Okt. 1882. Wagners Jahresb. 1883, 1185.

in Aether, Aethyl- oder Methylalkohol etc. gelöst werden, wobei die Lösung vom Rückstand getrennt wird. Das so gereinigte Fett wird längere Zeit mit Wasser durchgeknetet, mit welchem es sich zu einer vollkommen weissen, neutralen, geruchlosen Salbe verbindet, welche „Lanolin" genannt wird.

Zur Darstellung des Lanolins kann man auch direkt von käuflichem (rohem oder gereinigtem) Wollfett ausgehen. In diesem Falle wird das Wollfett mit Wasser und Soda, Natron, Seife etc. zu einer dünnen Milch angerührt und dem oben beschriebenen Verfahren unterworfen.

Borchers hielt am 4. Januar 1890 im Hannoverschen Bezirksverein des Vereines deutscher Chemiker (siehe Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 96) einen ausführlichen Vortrag „Ueber die Verwertung des Wollschweisses", auf welchen wir an mehreren Stellen näher eingehen, und in dessen Verlaufe er mitteilt, dass er schon lange vor der Veröffentlichung von Brauns Patent und ohne von dessen Forschungen Kenntnis zu haben, in einer chemischen Fabrik bei Boston, Mass., sich mit einschlägigen Versuchen in derselben Richtung beschäftigte und dabei eine Zentrifuge[1]) benützte, welche ebenfalls die Trennung der Wollwaschwässer in Fett, Seifenwasser und Schmutz ermöglichte, so dass Borchers in dieser Richtung die Priorität für sich in Anspruch nimmt.

Zur Abscheidung von Wollfett in Form von Lanolin wurde seitens der „Fabrik chemischer Produkte", Aktiengesellschaft in Berlin zu dem oben beschriebenen D.R.P. Nr. 22516, welches in ihren Besitz überging, eine Reihe von Zusatzpatenten genommen[2]): Die in den Wollwaschwässern gelösten Seifen werden durch Hinzufügung von in Wasser löslichen Salzen der alkalischen Erden oder der Schwermetalloxyde in fettsaure Verbindungen derselben übergeführt. Hiebei scheidet sich ein Gemenge von Wollfett mit fettsauren Verbindungen ab. In gleicher Weise werden in der aus dem käuflichen Wollfett gebildeten künstlichen Emulsionsflüssigkeit die fettsauren Verbindungen der alkalischen Erden oder der Schwermetalloxyde erzeugt und zugleich mit dem Wollfett abgeschieden.

Nachdem das sogenannte Rohlanolin oder das Wollfett des Handels in ein Gemenge von fettsauren Verbindungen mit Wollfett übergeführt ist, wird diese Masse nun mit Aceton behandelt, welches ausschliess-

---

[1]) Amer. Pat. Nr. 349106.

[2]) D.R.P. Nr. 38444, 43615, 42616, 43617. Wagners Jahresb. 1888, 1130.

lich das reine Wollfett löst, während der Schmutz und die erwähnten fettsauren Verbindungen ungelöst zurückbleiben [1]).

Die Ausführung erfolgt in einem Extraktionsapparat, in welchem das Gemenge von Wollfett und fettsauren Verbindungen mit Aceton bei dessen Siedepunkt tüchtig durchgerührt wird.

Man lässt hienach absitzen, zieht die klare Fettlösung von dem Seifenrückstand, welcher gleichzeitig allen Schmutz enthält, ab, destilliert hierauf das Aceton ab und erhält so das reine Wollfett. Auch ohne das Abdestillieren oder nach einem nur teilweisen Abdestillieren scheidet sich das Wollfett aus der Lösung durch eine entsprechende Abkühlung der letzteren zum grössten Teile aus und kann auf diese Weise getrennt werden.

Das Rohlanolin kann aus dem Wollwäschereiabwasser auch durch Zusatz von kalkhaltigem Wasser abgeschieden werden.

Käufliches Wollfett kann auch so verarbeitet werden, dass dasselbe bis zum Schmelzen erwärmt und mit Alkalien versetzt wird; das auf diese Weise erhaltene Gemenge von Wollfett und Alkaliseife im erwähnten Zustande wird dann im Methyl- oder Aethylalkohol gelöst und die Lösung zum Erkalten gebracht, oder aber mit warmen alkoholischen Alkalilösungen behandelt und aus der entstandenen Lösung durch Erkaltenlassen das reine Wollfett ausgeschieden. Die Herstellung künstlicher Emulsionsflüssigkeiten aus Wollfett geschieht auch durch Aminbasen, doppeltkohlensaure, kieselsaure oder borsaure Alkalisalze [2]), ferner durch pflanzliche Emulsionsstoffe, wie Saponin und alle saponinhaltigen Droguen, wie Saponaria officinalis, Cortex Quillajae Chinensis, Gypsophila Struthio, Agrostemma Glutago, Polygala amara u. dergl., oder durch tierische Emulsionsstoffe, wie Pankreatin.

Zur Herstellung von reinem neutralen Wollfett wird nach den Angaben der „Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen“ und C. Feuerlein [3]) der mittels Schwefelsäure aus den Wollwaschwässern abgeschiedene Fettschlamm vor oder nach der Neutralisierung mit Alkali in nassem oder getrocknetem Zustande mit einem fettlösenden Mittel (Benzin, Schwefelkohlenstoff,

---

[1]) Herbig hat (Dinglers Journ. **297** u. **301**) indessen gefunden, dass die fettsauren Salze nur in vollkommen wasserfreiem Zustande in Aceton unlöslich sind.

[2]) Nebst den schon bekannten: kohlensaures Natron, Aetznatron, kohlensaures Kali, Aetzkali, Ammoniak und kohlensaures Ammon.

[3]) D.R.P. Nr. 48803 vom 11. Dez. 1888. Wagners Jahresb. 1889, 1184.

Aether, Chloroform etc.) und eine Lösung von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat (oder irgend ein anderes wasserentziehendes Salz) angewendet, wodurch bewirkt werden soll, dass von der Lösung des vorher mit Alkalien behandelten, von der Fällung mit Schwefelsäure herrührenden Wollfettschlammes sich alle Seifenteile trennen und so eine seifenfreie neutrale Wollfettlösung erhalten wird.

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Wollfett in fester Form erhalten.

Weiter kann auch durch Schlämmung des Suinters [1]) mittels gewöhnlichen Wassers oder wässeriger Lösungen von indifferenten Salzen, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumsulfat oder mittels geklärten Wollwaschwassers nach Angaben der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei [2]) eine Trennung desselben in 2 Teile, und zwar in ein unter 4° schmelzendes, reines, neutrales Wollfett und ein Gemisch von Erdalkaliseifen nebst hochschmelzendem Wollfett erreicht werden.

A. v. Rad [3]) befreit den Suinter durch Behandeln mit alkalischen Oxydationsmitteln (Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, Chlorkalk) von Farb- und Riechstoffen.

Durch Extraktion mit geeigneten flüchtigen Lösungsmitteln erhält man dann reine, neutrale Wollfette von verschiedener Konsistenz.

Bei der aufeinanderfolgenden Extraktion des Suinters mit hochgradigem Alkohol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, endlich mit Aether und Chloroform erhält man bei der ersten Operation die weichste, bei der letzten mit Aether und Chloroform die härteste, d. h. an Cholesterin, Isocholesterin und deren Aethern reichste Sorte [4]). Durch Zusatz von Methyl- oder Aethyläther der Oelsäure werden dieselben salbenähnlich.

v. Rad gibt auch ein Verfahren zur Darstellung eines Fettgemenges, bestehend aus neutralem Wollfette und dem Aethyläther der Oelsäure [5]) an.

---

[1]) Der durch Fällen der Wollwaschwässer mit Kalk erhaltene Niederschlag.

[2]) D.R.P. Nr. 69598 vom 16. Aug. 1892. Zeitschr. angew. Ch. 1893, 469. Ausführlich beschrieben in Wagners Jahresb. 1894, 1075.

[3]) D.R.P. Nr. 42173 vom 23. Okt. 1886. Chem. Ind. 1888, 205.

[4]) Diese Gemische nennt der Erfinder „Lanesin".

[5]) D.R.P. Nr. 44507 vom 12. Juli 1887. Zus.-Pat. zu D.R.P. Nr. 42173. Chem. Ind. 1888, 554.

B. Jaffé und L. Darmstädter[1]) haben ebenfalls ein Verfahren zur Darstellung von neutralem Wollfett (Lanolin) ausgearbeitet. Da hiebei das Hauptgewicht auf die Darstellung von Wollwachs gelegt wird, so besprechen wir dieses bei der Verwertung des Wollfettes.

Kleemann[2]) erhält neutrales Wollfett, indem er die über den gefällten Leim- und Eiweissstoffen stehende Wollfettlösung (siehe dessen Verfahren) direkt nach dem Abfiltrieren von dem Niederschlage mit wässerigen Alkalien versetzt, erhitzt und gut durcharbeitet. Nach einiger Zeit der Ruhe trennt man die wässerige, die gebildete Seife enthaltende Schicht von der überstehenden, das Neutralfett enthaltenden Benzinschicht.

Die Reinigung von Wollfett geschieht nach W. Busse[3]) mittels Essigester. Das freie Fettsäuren enthaltende Wollfett wird zunächst mit derjenigen Menge einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Alkali oder Alkalicarbonat, welche ausreicht, um die vorhandene Säure zu binden, unter Umrühren bei 70—80° geschmolzen. Das so erhaltene Gemisch von Fett und Seife wird sodann mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und der doppelten Menge Essigäther bei einer Temperatur von etwa 60° stark durchgeschüttelt. Hiebei löst der Essigäther das Fett, während das Wasser die Seife aufnimmt. Die Seifenlösung lässt man abfliessen, die zurückbleibende essigätherische Fettlösung wäscht man zweimal mit einer verdünnten, wässerigen Alkalicarbonatlösung bei 60° aus, um die letzten Spuren freier Säure zu entfernen, sodann viermal in der gleichen Weise mit Wasser, um alles Alkalicarbonat fortzunehmen. Beim Abdestillieren des Essigäthers verbleibt ein vollkommen neutrales Wollfett.

Nach R. Hutchison[4]) soll die Reinigung durch einen Zusatz von Harz und Alkalilösung vorgenommen werden. Das Wollfett wird in einen grossen Behälter gebracht und 9 Teile desselben werden mit so viel von der mit Harz versetzten Alkalilösung versetzt, als einem Teil Harz entspricht.

Die Lösung wird mit einer reichlichen Menge von Kochsalzlösung versetzt, die sämtliche Fettstoffe in ungelöstem Zustande erhält. Das Gemisch wird gekocht und zweckmässig durch ein Dampfgebläse in Bewegung erhalten. Nachdem das gekochte Gemisch einige Stunden

[1]) D.R.P. Nr. 76613 vom 23. Juni 1892.
[2]) D.R.P. Nr. 76381 vom 26. Mai 1893. Chem. Ztg. 1894, 1325.
[3]) D.R.P. Nr. 79131 vom 6. Sept. 1893. Wagners Jahresb. 1895, 1058.
[4]) D.R.P. Nr. 77831. Wagners Jahresb. 1895, 1057.

absetzen gelassen wurde, wird das Wasser abgelassen; es enthält dann den grössten Teil der Verunreinigungen, welche der Masse einen starken, unangenehmen Geruch verleihen. Das zurückbleibende Fett wird zur Entfernung aller löslichen Verunreinigungen wiederholt mit frischem Salzwasser gewaschen und das anhängende Salzwasser sorgfältig entfernt.

Die dem Fett anhaftende geringe Seifenmenge wird durch salzfreies Wasser ausgewaschen.

Bei der weiteren Behandlung wird zur Verseifung freier Fettsäuren reines Wasser und Alkali hinzugesetzt, das Gemisch gekocht und mit so viel reinem Wasser versetzt, als zur Lösung der gebildeten Seife notwendig ist. Das erhaltene, als „Lanichol" bezeichnete Produkt steigt langsam an die Oberfläche dieser Seifenlösung und kann leicht abgeschieden werden, während das abgezogene Seifenwasser durch Aussalzen eine gute Seifenmasse gibt.

Aus dem bisher Erwähnten ist zu ersehen, dass das Wollfett einer Reinigung unterzogen wird; ein grosser Teil des Wollfettes wird aber auch mit überhitztem Wasserdampf destilliert und verweisen wir diesbezüglich auf die in den nächsten Abschnitten angeführten Mitteilungen, wo die Gewinnung, Eigenschaften und Verwertung des destillierten Wollfettes einer näheren Besprechung unterzogen werden.

Ungeachtet der vielen Veröffentlichungen sind nähere Details über die ziemlich mühevolle Reinigung des Wollfettes aus der Litteratur nicht bekannt geworden. (Siehe über die diesbezüglichen Gründe, die allerdings zum Teil heute nicht mehr vollständig zutreffen, den mit G. H. unterzeichneten vorzüglichen Aufsatz „Rohes Wollfett und Lanolin" in Chem. Ind. 1894, 149.)

Im Handel sind verschiedene Marken des gereinigten Wollfettes „Lanolin" anzutreffen [1]):

---

[1]) So empfiehlt z. B. die Wollwäscherei und -Kämmerei in Döhren bei Hannover als neutrale Wollfette (Adeps lanae) folgende Marken:

Adeps lanae puriss. „Vellolin" zu pharm. und kosm. Zwecken, Adeps lanae anhydricum „Döhren" zu den gleichen Zwecken, Adeps lanae anhydricum S. zur Seifenfabrikation und neutrale Wollfette A, B, C zu technischen Zwecken für Lederfabriken, Zuckerfabriken etc.

Von der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei Delmenhorst werden z. B. zum Lederschmieren die Marken Coriolan I und II und Frenulan wie auch folgende Wollfettpräparate in den Handel gebracht: Alapurin (Adeps lanae purisss. N. W. K.), Adeps lanae N. W. K., Adeps lanae N. W. K. cum aqua für medizinische, pharmazeutische und kosmetische Zwecke. Adeps lanae technic. für Toiletteseifen und Veterinärpräparate.

Ein wasserfreies Lanolin unter dem Namen Lanolinum anhydricum oder auch Adeps lanae; ein wasserhaltiges Produkt (Wassergehalt

---

Neutralwollfett I., Neutralwollfett II., Wollfettsäure für die verschiedensten technischen Zwecke, besonders für Zuckerfabriken, Gerbereien, Lederfabriken und Seifenfabriken, sowie zu Maschinen- und Zylinderschmierzwecken.

Der vor kurzer Zeit erschienene Katalog der Sammel-Ausstellung der deutschen chemischen Industrie auf der Weltausstellung zu Paris 1900 von Otto N. Witt, Berlin 1900, gedruckt bei H. Feyl u. Co. liefert interessante Daten über die Lanolinfabrik Benno Jaffé und Darmstädter in Martinikenfelde bei Berlin (p. 157) und Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen (p. 182) und seien einige derselben hier mitgeteilt:

I. Der Sitz der Firma Benno Jaffé und Darmstädter ist: Martinikenfelde bei Berlin.

Inhaber: Dr. phil. Ludwig Darmstädter und Dr. phil. Benno Jaffé. Fabrik in Martinikenfelde bei Berlin.

Als Rohmaterial kommt rohes Wollfett zur Verwendung, Erzeugnisse der Fabrik sind: Lanolinum puriss. Liebreich, Lanolinum puriss. Liebreich anhydr., Adeps lanae BJD, Adeps lanae BJD cum aqua, Lanolin Toilette-Cream, Lanolin-Cold-Cream für Massage, Lanolin-Huffett, Lanolin-Lederfett.

Der Export dieser Erzeugnisse erfolgt nach allen Kulturländern.

Fabrikmarken: Lanoline, Lanolin Marke Pfeilring, das Wort „Pfeilring", das Bildzeichen Pfeilring, das Wort „Flechanil" und diverse Etiquetten.

Historisches: Die Lanolinfabrik wurde im Jahre 1885 gegründet. Sie arbeitete anfangs nach den von Professor Dr. Oskar Liebreich und Dr. Otto Braun genommenen Patenten, ging aber bald zu anderen Methoden über. Sie beschäftigt sich hauptsächlich mit der Darstellung von gereinigtem Wollfett für pharmazeutische und kosmetische Zwecke (Lanolin-Toilette-Cream, Marke „Pfeilring", Lanolin-Seife mit dem Pfeilring etc.).

II. Der Sitz der Firma Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei (Akt.-Ges.) ist Bremen.

Vorstand: Carl Lahusen.

Fabriken in Delmenhorst (Oldenburg), Neudek (Böhmen), Bahrenfeld bei Altona, Glücksbrunn bei Liebenstein, Kappel in Sachsen, Mühlhausen in Thüringen und Reiherstieg bei Hamburg.

Als Rohmaterial kommt Schafwolle zur Verarbeitung. Daraus stellt die Fabrik alle Arten roher und gefärbter Kammzüge und Kammgarne her. Erzeugnisse des Betriebes sind ferner alle Sorten Wollfett für medizinische und technische Zwecke.

Fabrikmarken: ein Bock und zahlreiche Wortmarken.

Die Wollfettfabrikate der Firma werden nach einem Verfahren, um dessen Ausarbeitung sich Herr Dr. Mente in Delmenhorst sehr verdient gemacht hat, hergestellt.

Historisches: Die Firma ist im Jahr 1884 in das Handelsregister eingetragen worden.

ca. 30 %), kurzweg Lanolin genannt etc. etc. Die unter Agnin, Anaspalin, Alapurin, Lanesin im Handel befindlichen Präparate sind vom Lanolin kaum verschieden. In jüngster Zeit, da das Lanolinpatent erloschen, sind (nach Chem. Ztg. 1900, 306) durch Beschluss der Beschwerdeabteilung des Patentamtes die Wortzeichen Lanolin und Lanolinum definitiv gelöscht worden [1]).

IV. Zusammensetzung, Untersuchung und Eigenschaften des Wollfettes.

Die ersten näheren Angaben über die Zusammensetzung des Wollfettes rühren von Chevreul her [2]). Derselbe glaubte im Wollfett zwei verschiedene Fettsubstanzen unterscheiden zu können. Die eine, in Weingeist sehr schwer löslich, als Stearerin bezeichnete, Schmelzpunkt 60 °, unverseifbar; die zweite, in Weingeist leicht lösliche Substanz, Elaierin benannt, Schmelzpunkt 15 ° und verseifbar. Die teilweise Verseifbarkeit des Wollfettes bestätigten die später ausgeführten Versuche von Ulbricht und Reich [3]). Der verseifbare Anteil betrug bei verschiedenen von ihnen untersuchten Wollfettsorten 18,8 bis 46,4 %. Aus der gebildeten Seife gelang ihnen die Reindarstellung von Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und das Vorhandensein von Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ nachzuweisen.

Wichtigere Aufschlüsse über die chemische Zusammensetzung des Wollfettes brachte F. Hartmann im Jahre 1868 in seiner Inaugural-Dissertation [4]), er wies das Vorkommen einer Verbindung von Cholesterin mit einer fetten Säure im Wollfette durch Behandeln desselben

---

Die chemische Abteilung (Wollfettfabrik) bildet jetzt ein eigenes grosses Etablissement in Delmenhorst.

[1]) Näheres über die Wortschutz-Streitsache „Lanolin“ siehe in Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 424; siehe über eine ähnliche Streitsache (Boroglycerinlanolin und Lanolin) Chem. Revue 1900, 34.

[2]) Vergl. Henneberg, Landw. Jahresber. pro 1867/68, 466 ff. und Journ. f. prakt. Chemie 1873, 163. Siehe auch Rhode (Das Wollhaar p. 25), welcher ein schwerflüssiges (bei Negrettis vorkommend) und ein leichtflüssiges, mehr ölartiges (bei Landschafen und Elektorals) Wollfett unterscheidet. Das schwerflüssige ist mehr pechartig und findet sich im Wollvliess in Form von erhärteten Klümpchen vor; das leichtflüssige findet sich in Form kleiner Fetttröpfchen, welche am Wollhaar hängen.

[3]) Preuss. Ann. der Landw. Monatsbl. **49**, 122; siehe auch Wilda, Landw. Centralbl. 1867, **1**, 434.

[4]) Ueber den Fettschweiss der Schafwolle. Göttingen 1868.

mit alkoholischer Kalilauge nach; ausserdem fand er noch eine isomere Substanz des Cholesterins und teilt auch das Nichtvorhandensein von Glycerin in diesem Fette mit.

E. Schulze[1]) hat die Angaben Hartmanns einer Prüfung unterzogen, dieselben bestätigt und ergänzt. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge konnte er ebenfalls das Glycerin nicht nachweisen[2]), und nach Behandlung der unter Druck verseiften Substanz mit Aether und Umkrystallisieren aus Aetherweingeist erhielt er reines Cholesterin und neben demselben einen auch in alkoholischer Kalilauge bei 120° nicht verseifbaren Körper. Zur weiteren Aufklärung zerlegte Schulze wie Chevreul das Wollfett in zwei Teile: in dem in Weingeist unlöslichen Teil, welcher 85 bis 90 % des Wollfettes beträgt, fand er[3]) beträchtliche Mengen von Cholesterin, welches darin nur in Form von zusammengesetzten Aethern enthalten sein könne. Im Anschluss an diese Mitteilungen teilt Schulze nach weiteren Untersuchungen[4]) mit, dass im Wollfette ein mit dem Cholesterin isomerer Körper — das Isocholesterin — vorkomme[5]), dass der in Weingeist lösliche Teil des Wollfettes freies Cholesterin und Isocholesterin und wahrscheinlich deren Verbindungen mit Essigsäure und Buttersäure enthalte, und dass der in demselben unlösliche Anteil aus Verbindungen des Cholesterins und Isocholesterins mit höheren Fettsäuren und vielleicht auch aus geringen Mengen freier Fettsäuren besteht. Gemeinschaftlich mit A. Ulrich hat Schulze[6]) noch einen dritten Alkohol nachgewiesen, der amorph ist (Elementaranalyse: C : 80,14 % und H : 12,29 %), und dass unter den durch Verseifung der zusammengesetzten Aether erhaltenen Säuren Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und Hyaenasäure $C_{25}H_{50}O_2$ enthalten zu sein scheinen; auch enthalte das Wollfett freie Fettsäuren[7]). Schulze wies weiters nach[8]), dass das Cholesterin und Isocholesterin Wollfette sowohl in freiem Zustande als auch in Form von zusammengesetzten Aethern, wie Benzoësäurecholesterinäther etc., vorkommt. Aus den ausführlichen

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 453.

[2]) Dies wurde später von C. de Sanctis, Benedikt u. a. bestätigt.

[3]) Ber. chem. Ges. 1872, 1075. Wagners Jahresb. 1873, 753.

[4]) Ber. chem. Ges. 1873, 1279; siehe auch Journ. f. prakt. Chemie **7**, 163 bis 178.

[5]) Das Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin wurde mit Hilfe der Benzoësäureäther getrennt.

[6]) Ber. d. chem. Ges. 1874 (1714), 570. Wagners Jahresb. 1874, 840.

[7]) Welche die C-reichsten sein sollen, die sich im Wollfette vorfinden.

[8]) Journ. f. prakt. Chemie **7**, 163 bis 178 u. **9**, 321.

Arbeiten von Schulze ist also zu entnehmen, dass, während die Hauptmasse des Wollfettes aus zusammengesetzten Aethern besteht, daneben sowohl ein Teil der Alkohole (wenigstens des Cholesterins) als auch zuweilen ein Teil der Fettsäuren im freien Zustande vorkommen.

Die bisher angegebenen Daten beziehen sich auf das Wollfett aus sogenanntem leicht löslichen Fettschweiss, E. Schulze und J. Barbieri[1]) haben auch das Wollfett aus dem schwer löslichen „bösartigen" Fettschweiss, untersucht, welcher weniger häufig ist als jener. Dieser Fettschweiss ist, wie schon bei anderer Gelegenheit erwähnt wurde, durch Wasser nicht vollständig entfernbar, so dass die Wolle auch nach der Flusswäsche reich an Fett ist. Die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fettes ergaben ähnliche wie die früher erhaltenen Resultate, es bestand hauptsächlich aus Verbindungen des Cholesterins, Isocholesterins und eines unkrystallinischen Alkoholes, sowie ferner aus Oelsäure, Hyaenasäure und wahrscheinlich auch noch anderer Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Nach A. Buisine[2]) enthält Wollfett auch Cerotinsäurecerylläther. Zur Gewinnung desselben wurde das Wollfett bei 100° mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abdestilliert, die Barytseife hergestellt, diese ausgetrocknet, mit Aetheralkohol und dann mit siedendem Alkohol behandelt.

Aus der Lösung wird der Cerylalkohol, als schwerer löslich wie die anderen, gewonnen. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten noch andere krystallisierte Fettalkohole, welche wahrscheinlich niedere Homologe des Cerylalkohols sind. Die fetten Säuren enthalten Cerotinsäure, welche aus der Barytseife abgeschieden werden kann. Die am schwersten verseifbaren Teile sind besonders reich an Cerotinsäure.

An Säuren finden sich der Hauptmasse nach in Form von Estern im Wollfett (Lanolin) nach G. de Sanctis[3]) Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$) und Cerotinsäure ($C_{27}H_{54}O_2$), von einer kleinen Menge der Capronsäure ($C_6H_{12}O_2$) und Oelsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) und einer noch geringeren Menge der Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$), Isovaleriansäure ($C_5H_{10}O_2$) und Buttersäure ($C_4H_8O_2$) begleitet.

Marchetti[4]) ist es gelungen, einen spezifischen Alkohol von der Formel $C_{12}H_{23}OH$ aus Wollfett zu isolieren. Derselbe, Lanolinalkohol genannt, stellt ein weisses, geruchloses Pulver dar und ist in

[1]) Journ. f. Landw. 1879, 125. Wagners Jahresb. 1879, 985.
[2]) Bullet. soc. chim. **42**, 201. Wagners Jahresb. 1884, 1189.
[3]) Gazz. chim. ital. 1894, **24**, 14. Chem. Centralbl. 1894, **1**, 1160.
[4]) Gazz. chim. ital. 1895, **25**, 22. Chem. Ztg. Rep. 1895, 80

der Menge von 1 % im Wollfett enthalten. Er schmilzt bei 102 bis 104° C., löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform und ist unlöslich in Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert der Lanolinalkohol Lanolinsäure $C_{12}H_{22}O_3$. Dieser Alkohol gibt keine Cholesterinreaktion (siehe später) und addiert kein Jod; er ist als gesättigter Alkohol anzusehen.

*

Bevor wir nun in unserer Besprechung weitergehen, wird es zweckmässig sein, auf die chemischen Eigenschaften und charakteristischen Reaktionen des Cholesterins und Isocholesterins, die ja in so wichtigem Zusammenhange mit der Chemie des Wollfettes stehen, näher einzugehen [1]).

Das Cholesterin [2]) ($C_{26}H_{44}O$) krystallisiert aus Chloroform in wasserfreien Nadeln von 1,067 spez. Gew., welche bei 147° C. schmelzen. Aus heissem Alkohol scheidet es sich in Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser ab, welches schon beim Stehen über Schwefelsäure, rascher beim Trocknen bei 100° C. abgegeben wird. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, verdünnten Alkohol. Es löst sich in 9 Teilen kochenden Alkohols (spez. Gew. 0,84) und in 5,5 Teilen Alkohol (spez. Gew. 0,82) (Chevreul). Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleum nehmen es leicht auf. Seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links. Schulze [3]) führt folgende Reaktionen des Cholesterins an:

1. Dampft man eine Spur Cholesterin mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig zur Trockne ab, so erhält man einen gelben Fleck, welcher beim Uebergiessen mit Ammoniak eine gelbrote Färbung annimmt [4]).

2. Eine Probe Cholesterin wird auf einem Tiegeldeckel mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol.

---

[1]) Ausführliches über das Cholesterin und seine Derivate siehe in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 1896, **2**, 1072. Ueber das Isocholesterin ibid. 1075. Ueber die Gewinnung und Krystallformen von Cholesterin aus Fetten s. a. A. Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1898, 21.

[2]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1897, 37.

Die Molekularformel nach Mauthner und Suida $C_{26}H_{44}O$ (Monatshefte für Chemie **15**, 365), nach Wallitzki $C_{26}H_{46}O$. Im Beilstein: $C_{26}H_{44}O + H_2O$.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **7**, 164.

[4]) Nachheriger Zusatz eines festen Alkalis bewirkt keine Aenderung der Färbung. Unterschied des Cholesterins von Harnsäure. Schiff, Annalen der Chemie **115**, 313.

Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockne verdampft. Die ungelöst gebliebenen Partikelchen nehmen eine violettrote, dann ins Bläuliche sich ziehende Färbung an.

3. Eine sehr empfindliche und charakteristische Reaktion hat Hager angegeben. Dieselbe wird nach Salkowski[1]) in folgender Weise ausgeführt: Man löst einige Centigramm des Cholesterins in Chloroform, fügt etwa das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure hinzu und schüttelt durch. Die Chloroformlösung färbt sich schnell blutrot, dann schön kirschrot bis purpur, und diese Farbe hält sich tagelang unverändert. Die unter dem Chloroform stehende Schwefelsäure zeigt eine starke, grüne Fluorescenz. Mischt man einige Tropfen der roten Chloroformlösung, die über Schwefelsäure steht, mit Chloroform, so wird sie fast farblos oder intensiv blau, nimmt aber beim Schütteln mit der darunter stehenden Schwefelsäure ihre frühere Färbung wieder an. Diese Erscheinung beruht auf einem geringen Wassergehalt des Chloroforms.

Tritt beim Vermischen der Lösung eines aus Fett bereiteten Cholesterins in Chloroform mit Schwefelsäure anfänglich Blaufärbung ein, so rührt dies nicht vom Cholesterin, sondern von Farbstoffen aus der Reihe der Lipochrome her[2]), wie solche im Leberthran, Eidotterfett, Palmöl und in geringerem Grade in der Kuhbutter nachgewiesen sind. Doch macht dieselbe bald der Rotfärbung Platz.

Cholesterin gibt ferner die sogenannte Cholestolreaktion Liebermanns[3]). Man löst die Substanz in so viel Essigsäureanhydrid, dass sie auch in der Kälte gelöst bleibt, und setzt unter Abkühlen tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Zuerst wird die Lösung rosenrot, dann aber, und zwar namentlich auf Zusatz einer neuen kleinen Menge Schwefelsäure, blau. Burchard führt die Probe in der Weise aus, dass er die Substanz erst in 2 ccm Chloroform löst, dann 20 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Schwefelsäure hinzufügt.

Es muss darauf Rücksicht genommen werden, dass viele Substanzen bei manchen Cholesterinreaktionen ähnliche, wenn auch häufig anders nüancierte Farbenreaktionen wie das Cholesterin geben. Dies

---

[1]) Arch. d. Physiologie **6**, 207. Zeitschr. f. anal. Chemie 1872, 443; siehe auch Zeitschr. f. anal. Chemie 1887, 567.

[2]) W. Kühne, Untersuchungen aus dem physiolog. Institut zu Heidelberg 1882. Zeitschr. f. anal. Chemie 1887, 568.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1804.

gilt namentlich auch von den Harzsäuren (Abietinsäure, Pimarsäure, Silvinsäure).

Zum Nachweis des Cholesterins in Fetten soll nach Schulze[1]) die zu prüfende Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen werden. Bei Gegenwart von Cholesterin entsteht Cholesterinbenzoat, das in siedendem Alkohol fast unlöslich ist und aus der ätherischen Lösung in charakteristischen rechtwinkeligen Tafeln krystallisiert.

$$C_{26}H_{43}OH + C_6H_5COOH = C_6H_5COOC_{26}H_{43} + H_2O.$$

Das Isocholesterin[2]) ($C_{26}H_{44}O$) krystallisiert aus Aether in feinen, bei 137 bis 138° C. schmelzenden Nadeln. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten gallertartig abscheidet. In Aether und Eisessig ist es leicht löslich, seine Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts.

Bei der Reaktion mit Salpetersäure und Ammoniak verhält es sich wie Cholesterin, gibt aber mit konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform keine Reaktion.

Bei der Liebermannschen Reaktion bringt der erste Tropfen Schwefelsäure eine gelbe, dann rötlichgelb werdende Färbung hervor, gleichzeitig wird die Flüssigkeit grün fluorescierend. E. Schulze[3]) bringt diese Reaktion zur Erkennung des Isocholesterins in Vorschlag, da sich dieselbe durch eine grosse Empfindlichkeit auszeichnet. Dieselbe geht auch vor sich, wenn das Isocholesterin in Chloroformlösung sich befindet. H. Burchard[4]) gelangt zu ähnlichen Resultaten, jedoch gibt derselbe an, dass er mit dem aus Lanolin erhaltenen Isocholesterin, versetzt mit den obigen Reagentien, eine dunkelgrüne Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz erhalten habe.

In Mischungen von Cholesterin und Isocholesterin scheint bei dieser Reaktion nach Lewkowitsch die durch das Isocholesterin hervorgerufene Färbung vorzuwiegen und die durch Cholesterin hervorgerufene Färbung zu verdecken.

*

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1878, 173.

[2]) Benedikt-Ulzer, Analyse d. F. u. W. 1897, 40.

Molecularformel $C_{26}H_{44}O$; siehe hierüber: Schulze, Ber. d. chem. Ges. **31**, 1200.

[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **14**, 522.

[4]) Beiträge zur Kenntnis der Cholesterine. Inaug.-Dissert. Rostock 1889.

Die nähere Erforschung der chemischen Natur des Wollfettes setzt eine genauere Kenntnis des Verhaltens desselben hinsichtlich der wichtigen analytischen Methoden und der quantitativen Reaktionen der Fettanalyse voraus, weshalb wir, bevor wir die Chemie des Wollfettes fortsetzen, auch die diesbezüglichen Momente besprechen wollen.

Die Verseifung des Wollfettes unter den meist üblichen Versuchsbedingungen ist bereits seit lange für eine unvollständige gehalten worden, und es waren E. Schulze[1]) und später Helbing und Passmore, die zur Verseifung unter Druck übergegangen[2]).

Nach H. Helbing und F. W. Passmore[3]) wird wasserfreies Wollfett (5,3 g) in einer Glasflasche mit (20 ccm) alkoholischer Kalilauge (11%) von bekanntem Gehalt übergossen, die Flasche gut verschlossen und unter bisweiligem Unschütteln längere Zeit (2 Stunden) auf 100° C. erhitzt. Hiebei soll nach ihren Angaben vollständige Verseifung erfolgen. Nach dem Abkühlen erstarrt der Inhalt der Flasche zu einer krystallinischen seifenartigen Masse, dieselbe wird schwach erwärmt in einen Messkolben gegossen, die Verseifungsflasche sorgfältig nachgespült und dann bis zur Marke aufgefüllt und aliquote Teile mit Schwefelsäure titriert, wobei Phenolphtalein als Indikator in Anwendung kommt.

Diese Methode wurde aber von verschiedenen Chemikern als nicht brauchbar bezeichnet, so wird nach W. Graff[4]) Wollfett schon durch wässerige Kalilauge angegriffen, so dass die obige Methode unter gleichen Versuchsbedingungen zwar annähernd konstante Zahlen gibt, eine vollständige Spaltung des Wollfettes jedoch bei der Temperatur des Wasserbades nicht erreicht wird. Mente[5]) bestätigt gelegentlich seiner Studien über „reines Wollfett“ die Angaben Graffs. Mente untersuchte Lanolinum anhydricum (Jaffé und Darmstaedter) und Adeps lanae (Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei) und fand das erstere von starker Aetzlauge viel leichter angreifbar. Er glaubte dies einem Gehalt an Aethylalkohol, welcher ersteres Präparat enthalten soll, zuzuschreiben; Liebreich[6])

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1873, 166.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 701.
[3]) Pharm. Ztg. **37**, 704. Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 115.
[4]) Pharm. Ztg. **38**, 62. Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 363.
[5]) Pharm. Ztg. **38**, 94 u. 127. Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 363.
[6]) Pharm. Ztg. **38**, 235. Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 497.

und Behrend[1]) haben, auf Grund eingehender Untersuchungen, die Unrichtigkeit dieser Annahme festgestellt. Aus den Fettsäurengemischen beider oben erwähnten Wollfette konnte Mente nur Stearinsäure und keine Oelsäure isolieren. Was den Gehalt an Estern der höheren Fettsäuren anbelangt, ist derselbe in beiden verschieden, dagegen sind in beiden wachsartige Ester der höheren Fettalkohole vorhanden, welche in allen Eigenschaften identisch sind mit den in heissem Aethylalkohol unlöslichen Bestandteilen des Bienenwachses.

Herbig[2]) macht dem Verfahren von Helbing und Passmore den Vorwurf, dass bei der Verseifung unter den angegebenen Umständen das Glas angegriffen wird, und daher ungenaue Resultate bei der Titrierung erhalten werden. Auf die Veröffentlichungen von Mente, Spiegel, Graff geht er nicht näher ein, sondern verweist auf seine Feststellungen, bezüglich der Verseifbarkeit des Wollfettes.

W. Herbig hat nämlich in einer Reihe von Arbeiten wertvolle Beiträge zur Untersuchung des Wollfettes geliefert[3]).

Um sein Untersuchungsmaterial frei von den aus den Seifen stammenden Fettsäuren zu erhalten, was bei dem von Chevreul, Vauquelin, Ulbricht und Reich etc. nicht der Fall war, stellte er dasselbe folgendermassen dar. In einem grossen Extraktionsapparat wurden 200 g auf das feinste zerrupfte Wolle ungefähr 16 Stunden mit wasserfreiem Aether extrahiert, der gesamte ätherische Extrakt wurde filtriert, der Aether abdestilliert und die zurückbleibende Fettschicht alsdann auf grosse flache Teller gegossen, so dass das Fett in dünner Schicht ausgebreitet erwärmt werden konnte. Auf diese Weise gelingt es innerhalb einer Stunde die letzten Spuren des Lösungsmittels zu vertreiben. Die Fettmasse wurde so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis beim Neigen des Tellers in der fliessenden Masse keine Bläschen mehr aufstiegen. Zur Extraktion diente Rohwolle aus Neuseeland, vom australischen Festland, aus Buenos Ayres und aus Russland. Als erste Aufgabe stellte sich Herbig das Studium des Verseifungsprozesses des Wollfettes; es gelang ihm nach einer grossen Anzahl von Versuchen nachzuweisen, dass die ver-

---

[1]) Pharm. Ztg. **38**, 284. Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, 497.

Als Veröffentlichungen über die Verseifung des Wollfettes wären noch zu erwähnen: C. Arnold, Pharm. Ztg. **38**, 361; L. Spiegel **38**, 230 u. 409; Mente **38**, 127; Helbing u. Passmore **38**, 150 etc.

[2]) Dinglers Journ. **292**, 66.

[3]) Dinglers Journ. 1894, **292**, 42 u. 66.

schiedenen Wollfette ganz bestimmte Grenzen des Verseifungsprozesses erkennen lassen und zwar:

1. dass die Verseifung am Rückflusskühler mit ½-normal-alkoholischer Kalilauge nach 1stündiger Einwirkung in der Siedehitze beendet ist, und

2. dass die schwer verseifbaren Anteile des Wollfettes unter Druck mit doppeltnormal-alkoholischer Kalilauge bei 3stündigem Erhitzen auf 105° zerlegt werden.

Des weiteren hat Herbig die Anwendung des Natriumalkoholats als Verseifungsmittel nach einem von Kossel-Obermüller-Krüger[1]) angegebenen Verfahren geprüft. Letztere geben an, dass das Natriumalkoholat auch schwer verseifbare Fette vollständig verseife, und Obermüller schlägt die Verseifung des Wollfettes mit Natriumalkoholat[2]) als analytische Grundlage für die Zerlegung des Wollfettes vor.

Herbig kommt nach den in dieser Richtung angestellten Versuchen und Vergleichen mit den bestehenden Methoden zu folgender Schlussfolgerung:

Natriumalkoholat verseift in alkoholischer Lösung schwer verseifbare Substanzen nicht vollständig; in ätherischer Lösung kann eine vollständige Verseifung eintreten, wenn der Körper unter Druck schon mit ½-normal-alkoholischer Kalilauge vollständig zerlegbar ist.

In einer späteren Abhandlung[3]) behandelt Herbig die Trennung des leicht verseifbaren Anteils der Wollfette von dem schwerer zerlegbaren Teil desselben und die Zusammensetzung einzelner Gruppen des Wollfettes, als Grundlage für diese Untersuchungen seine ausführliche Studien über den Verseifungsprozess des Wollfettes benützend.

Herbig prüfte zahlreiche Methoden zur Trennung der leicht verseifbaren Anteile der Fette von den schwer resp. unverseifbaren Bestandteilen und versuchte schliesslich, durch Extraktion von trockenen Salzen, dargestellt aus verseiftem Wollfett, mit verschiedenen Fällungs-

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **14**, 599; **15**, 321; **16**, 143 u. 152.

Das Natriumalkoholat bereitet aus 5 g Na auf 100 ccm absol. Alkohol. Zur Anwendung im grossen im D.R.P. Nr. 55057 von Kossel-Obermüller beschrieben.

[2]) Bei 24stündigem Stehen mit Natriumalkoholat in der Kälte soll nach A. Kossel und M. Krüger das Wollfett vollständig verseift sein.

[3]) Dinglers Journ. 1895, **297**, 135 u. 160. Chem. Centralbl. 1895, **2**, 549 und 621.

mitteln zum Ziel zu gelangen. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich nach eingehender Prüfung einer Reihe anderer das relativ niedrig siedende Aceton 56° C., in dem das Wollfett vollständig löslich ist, die Kalksalze aber vollständig unlöslich sind. Darauf stützend gibt Herbig folgendes Verfahren an:

Zur Bestimmung des unverseifbaren Anteiles im Wollfett, das sind Alkohole und schwer verseifbare Fettsäureäther, werden 1 bis 2,5 g Wollfett in einem Kölbchen von 150 bis 250 ccm Inhalt mit 25 ccm $^1/_2$-normal-alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang verseift. Der Ueberschuss an KOH wird mit Säure genau zurückgemessen und die Seifenlösung mit heissem neutralisiertem Alkohol in ein Becherglas gespült. Der Alkohol wird verjagt und die Lösung mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Bleibt die Lösung trübe, so gibt man vorsichtig Alkohol zu, bis sie eben klar wird. Bei 70 bis 75° C. wird die aus der Verseifungszahl zu berechnende Menge $CaCl_2$ als 50° warme Lösung in dünnem Strahl und unter lebhaftem Rühren zu der Seifenlösung gegeben. Man rührt gut verdünnt mit der doppelten Menge Wasser, dem einige Kubikcentimeter alkoholische Lauge zugesetzt sind und lässt erkalten.

Die Kalksalze setzen sich als gelblich-weisser, feinkörniger Niederschlag schnell ab. Man dekantiert auf ein grosses Filter und wäscht den Niederschlag mit verdünntem kalten Alkohol (1 : 20) bis das Waschwasser mit Silbernitrat nur Opalisierung gibt. Der Niederschlag wird auf dem ausgebreiteten Filter im Vakuumexsikkator in 48 Stunden getrocknet, mit dem zusammengefalteten Filter in eine Papierhülse gebracht und im Soxhletschen Apparat 6 Stunden mit reinem, wasserfreien frisch destilliertem Aceton extrahiert. Nach sorgfältiger Entfernung des Acetons wird das Fett mit absolut reinem Aether in eine gewogene Platinschale gespült, der Aether verdunstet und das Fett eine Stunde bei 105° C. im Luftbade unter häufigem Umschwenken getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Der Extrakt muss ganz neutrale Reaktion haben. Durch Veraschen stellte Herbig in allen Fällen die Abwesenheit von mineralischen Bestandteilen in dem gefundenen Unverseifbaren fest. Bedingung für das Gelingen der Methode sind:

1. Die Vermeidung eines Ueberschusses beim Zugeben von Alkohol zur Seifenlösung, um nicht nennenswerte Mengen der im Wollfett enthaltenen Alkohole zu lösen;
2. genaues Innehalten der Temperaturen;
3. absolute Reinheit des Acetons und
4. gute, gereinigte Korke.

Die Bestimmung der Gesamtmenge an freien und an gebundenen Alkoholen wird folgendermassen durchgeführt: Circa 2 g Wollfett werden in einem von Herbig für diesen Zweck vorgeschlagenen Kupfercylinder mit 25 ccm doppelt normaler wasserheller alkoholischer Lauge unter öfterem sorgfältigen Umschwenken 3 Stunden bei 105° verseift. Bei der Druckverseifung entstehen nur Kalisalze sämtlicher vorhandener Fettsäuren und freie Alkohole, die gewichtsanalytisch zu bestimmen sind.

Die Masse wird alsdann auf dem Wasserbade geschmolzen, mit Alkohol und Aether quantitativ in ein Becherglas von 400 ccm Inhalt gebracht und nach Zusatz von hinreichend Alkohol mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure heiss titriert. Der Alkohol wird verjagt, worauf die Kalksalze wie unter I. beschrieben, gefällt und extrahiert werden.

Da Kupfer von alkoholischer Lauge bei Gegenwart von Wollfett angegriffen wird, so entstehen geringe Mengen fettsaurer Kupfersalze, welche ebenfalls löslich sind in Aceton; sie gehen also mit in den Extrakt und müssen hier berücksichtigt werden.

Ueber die hier in Betracht kommenden Beziehungen zwischen der Verseifungszahl und der direkt durch Wägung gefundenen unverseifbaren Substanz macht Herbig in seiner Abhandlung bemerkenswerte Mitteilungen auf welche hier verwiesen sei.

Bei den Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wollfettes verfährt Herbig wie folgt:

2 g Fett werden abgewogen, in Alkohol gelöst und mit $^1/_2$-normal-alkoholischem Kali die Säurezahl festgestellt; der Alkohol wird vollständig vertrieben, die gebildeten fettsauren Kalisalze in Kalksalze verwandelt und mit Aceton extrahiert. Der Extrakt wird bestimmt, er enthält: leicht verseifbare Fettsäureäther, schwer verseifbare Aether- und Alkohole = Extrakt I.

In zwei weiteren Proben von 1 bis 2,5 g wird die Verseifungszahl am Rückflusskühler und unter Druck, alsdann nach Darstellung der Kalksalze durch Extraktion mit Aceton gewichtsanalytisch das Unverseifbare bestimmt. Das gibt Extrakt II = Alkohole + schwer verseifbare Fettsäureäther und Extrakt III = nur Alkohole. Die Differenz zwischen Extrakt I und der zu dieser Bestimmung abgewogenen Menge Fett gibt das absolute Gewicht der freien Fettsäuren. Die Differenz zwischen den Bestimmungen I und II gibt einmal die Menge KOH an, welche zur Verseifung der leicht zerlegbaren Aether verbraucht ist, dann aber auch die absolute Menge eines hypothetischen

Atomkomplexes[1]), der zur Bildung von fettsaurem Kali eben jene Menge an KOH gebraucht hat.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Fettsäuren, die mit Alkoholen zu leicht zerlegbaren Aethern verbunden sind, und jener, welche zu schwer verseifbaren Körpern vereinigt sind, verseift man 20 g Fett am Rückflusskühler, stellt die Kalksalze dar und extrahiert. Der Extrakt wird unter Druck verseift, aus dem Verseifungsprodukte die Kalisalze gefällt und diese extrahiert.

Es resultieren auf diese Weise zwei Gruppen fettsaurer Kalisalze: a) die der leicht verseifbaren, b) die der schwer verseifbaren Aether. Aus ihnen werden durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure und Wasser am Rückflusskühler die Fettsäuren gewonnen, in Aether gelöst, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und nach Abdunsten des Aethers gewogen.

In a) und b) wird durch Titration mit $^1/_2$-normal-alkoholischer Kalilauge das Molekulargewicht bestimmt. Nimmt man Cholesterin als Hauptmasse der vorhandenen Alkohole an, so kann man aus diesen Daten berechnen: das freie Cholesterin, die Menge der leicht verseifbaren und der schwer verseifbaren Aether.

Trennung der im Wollfett vorhandenen Fettsäuren. Zur Bestimmung der im Filtrat der Kalksalze gelösten Fettsäuren werden die Filtrate auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol vollkommen ausgezogen. Die Lösung wird vom Alkohol vollkommen befreit und mit verdünnter Salzsäure zur Abscheidung der Fettsäuren am Rückflusskühler gekocht. Zur erhaltenen Masse gibt man reinen Aether, wäscht die Lösung im Scheidetrichter mit wenig Wasser, destilliert den Aether ab, trocknet die Fettsäuren über Schwefelsäure nnd titriert mit $^1/_{20}$-Normal-Lauge. Zur Trennung der einzelnen Säuren wurden die aus den Fettsäuren dargestellten Aethylester in der Luftleere fraktioniert destilliert, die einzelnen Fraktionen verseift, die Fettsäuren abgeschieden und die physikalischen Konstanten im rohen und gereinigten Zustande bestimmt.

Die Esterifikation gelingt durch 24stündiges Erhitzen des Fettsäurealkoholgemisches unter Zusatz von wenig (berechnete Menge) Schwefelsäure am Rückflusskühler, einfacher noch durch direkte Verwendung der extrahierten Kalksalze unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure und absolutem Alkohol.

---

[1]) Nähere Aufschlüsse über diesen Atomkomplex gibt Herbig gelegentlich der Besprechung der „Beziehungen zwischen der Verseifungszahl und der direkt durch Wägung gefundenen unverseifbaren Substanz", auf welche wir verweisen.

Zur Wertbestimmung des Wollfettes hat E. v. Cochenhausen einen Gang ausgearbeitet[1]), der zwar wegen der zahlreichen Operationen, wie v. Cochenhausen selbst mitteilt, für die Praxis wenig geeignet ist, dagegen stets die Möglichkeit bietet, etwaige Streitfälle zu entscheiden, und aus diesem Grunde sei die Ausführung der einzelnen Bestimmungen in folgendem mitgeteilt.

1. Fremde Stoffe werden bestimmt, indem man eine gewogene Menge Wollfett in Aether löst, die Lösung durch ein bei 100° C. getrocknetes, tariertes Filter filtriert, mit Aether auswäscht, das Filter samt Rückstand wieder bei 100° C. trocknet und wägt. In dem Rückstande kann auch die Asche bestimmt werden. Die Bestimmung des Wassergehaltes kann durch Trocknen des Fettes nicht ausgeführt werden[2]).

Die letzten Anteile des Wassers verflüchtigen sich erst nach längerem Erhitzen des Wollfettes auf 100 bis 110° C., wobei die freien Fettsäuren zum Teil derartig verändert werden[3]), dass sie bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Kalilauge nicht neutralisiert werden. Die Menge der fremden Stoffe und des eingeschlossenen Wassers ergibt sich bei der Berechnung der Resultate.

2. Zur Bestimmung der Säurezahl lässt man in tarierte Glaskölbchen von 150 bis 200 ccm Inhalt 2,5 bis 3 g des im Wasserbade geschmolzenen Fettes einlaufen und wägt — da geschmolzenes Wollfett sehr langsam die Temperatur der Umgebung anzunehmen scheint — erst nach 12 Stunden. Das Fett wird hierauf im Wasserbade geschmolzen und, je nach seiner Färbung in 50 bis 100 ccm Aether gelöst, mit Phenolphtalein versetzt und mit $^1/_5$-normal-alkoholischer Kalilauge bis zur schwachen Rotfärbung titriert. Wenn die genügende Menge Aether als Lösungsmittel angewendet wurde, so ist der Endpunkt sehr scharf sichtbar.

---

[1]) Dinglers Journ. **292**, 91 u. 112. Zeitschr. f. anal. Chemie 1896, 112.

[2]) Gewöhnlich wird die Wasserbestimmung durch Trocknen des Wollfettes bei 100 bis 110° C. bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt. Ungefähr 10 g der zu untersuchenden Probe werden zuerst unter mehrmaligem Zusatz kleiner Mengen Alkohol auf dem Wasserbade und dann bei 100 bis 110° im Luftbade getrocknet. (Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 1897, 620.)

[3]) Nach E. v. Cochenhausen beruht dies wahrscheinlich auf dem Uebergange einiger Fettsäuren in Anhydride.

Siehe hierüber: R. H. Tatlock, J. Chem. Ind. 1890, 374. Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 559. Fahrion, Chemiker-Zeitung 1893, 434. Lewkowitsch, Journ. of the soc. of chem. industr. 1890, 846; 1892, 134. H. Ditz, Chemiker-Zeitung 1900, 462.

3. Die Abscheidung der freien Fettsäuren wird bewirkt indem man 50 g Wollfett im Wasserbade schmilzt, in 500 ccm Aether löst, mit doppeltnormaler Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtalein neutralisiert und 2mal mit je 300 ccm 30%igem Weingeist ausschüttelt. Die Weingeistlösung trennt sich schnell von der Aetherlösung; wenn sich an der Trennungsschicht schwer lösliche Kalisalze abscheiden, so werden dieselben abfiltriert. Die vereinigten Lösungen der Seifen im Weingeist werden im Wasserbade fast zur Trockne verdampft, in 1 l 50%igem Weingeist gelöst, auf 30° C. abgekühlt und mit 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Hiebei scheidet sich an der Trennungsschicht zwischen Weingeist und Petroläther ein schwer lösliches Kalisalz ab; dasselbe wird abfiltriert, zusammen mit den zuerst abgeschiedenen Mengen in einem Extraktionsapparat am Rückflusskühler mit Petroläther extrahiert und später mit den in Weingeist gelösten Kalisalzen weiter verarbeitet.

Die weingeistige Seifenlösung, aus welcher sich, wenn die Temperatur nicht unter 30° C. fällt, keine Kalisalze mehr abscheiden, wird noch 4mal mit je 100 ccm Petroläther im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die Lösung in Weingeist wird dann mit den extrahierten schwer löslichen Kalisalzen vereinigt, in einem Kolben zum Kochen erhitzt, filtriert, im Wasserbade von Alkohol befreit und mit Salzsäure übersättigt. Die hiedurch abgeschiedenen Fettsäuren werden durch mehrmaliges Behandeln mit heissem Wasser von der Salzsäure befreit, zuerst an der Luft, und schliesslich noch eine halbe Stunde bei 100° C. getrocknet.

Wenn man die so erhaltenen freien Fettsäuren in Alkohol löst und mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur titriert, so wird um so weniger Alkali verbraucht, je länger die Fettsäuren beim Trocknen erwärmt worden sind.

Wenn man die Fettsäuren jedoch mit überschüssiger Kalilauge eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt[1]) und das nicht verbrauchte Alkali zurücktitriert, so ergeben sich stets übereinstimmende Zahlen.

4. Bei Bestimmung der Säurezahl bezw. des Molekulargewichtes der abgeschiedenen Fettsäuren muss man also 2,5 bis 3 g (genau gewogen nach 12stündigem Abkühlenlassen) mit 30 ccm $^1/_2$-Normal-Alkali eine Stunde am Rückflusskühler kochen, mit heissem Alkohol auf 150 ccm verdünnen und die noch heisse Lösung mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure titrieren. Wenn die Lösung genügend verdünnt

[1]) Dinglers Journ. **292**, 42 u. 66.

und so heiss ist, dass alle Kalisalze gelöst bleiben, so ist der Farbenübergang sehr scharf sichtbar.

5. Bestimmung der Verseifungszahl des Wollfettes. Nach den Versuchen von Herbig[1]) (welche gleichzeitig mit der vorliegenden Untersuchung in demselben Laboratorium ausgeführt worden sind), besteht das Neutralfett des Wollfettes aus leicht verseifbaren Anteilen, welche bei Anwendung von $^1/_2$-normal-alkoholischer Kalilauge durch 1stündiges Kochen am Rückflusskühler vollständig verseift werden, und aus schwer verseifbaren Teilen, welche von $^1/_2$-normal-alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen werden, sondern zu ihrer Zersetzung doppeltnormale alkoholische Kalilauge und 3stündiges Erhitzen im geschlossenen Kupferrohr bei 100 bis 110° C. verlangen.

Wenn man nun unter der letzteren Bedingung, unter welcher bei der Verarbeitung des Wollfettes im grossen die Verseifung niemals ausgeführt wird, die vollständige Zersetzung, auch der schwer verseifbaren Anteile bewirken wollte, so würde die Analyse ein Resultat ergeben, welches der Verarbeitung des Wollfettes im grossen nicht entspricht. Da bei der Verarbeitung des Wollfettes die schwer verseifbaren Teile des Neutralfettes zugleich mit den Alkoholen gewonnen werden, welche aus den leicht verseifbaren Anteilen entstanden sind, so muss die Untersuchung des Wollfettes dementsprechend geleitet werden, d. h. die Verseifung darf nur mit $^1/_2$-normal-alkoholischer Kalilauge vorgenommen werden.

In einem Kochfläschchen von 150 ccm Inhalt kocht man 2 g Wollfett mit 30 ccm $^1/_2$-normal-alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang am Rückflusskühler, wobei nach je 10 bis 15 Minuten umgeschüttelt werden muss. Der Inhalt des Kölbchens wird mit heissem Alkohol in ein Becherglas gespült, auf 200 bis 250 ccm mit Alkohol verdünnt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Hierauf wird mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure der Ueberschuss des Kalis zurücktitriert. Die Farbenänderung ist deutlich sichtbar, wenn entsprechend der Färbung des Wollfettes genügend verdünnt worden und die Temperatur so hoch ist, dass sich die schwerlöslichen Kalisalze nicht ausscheiden.

6. Bei der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren und der Menge der Gesamtfettsäuren (exkl. flüchtigen), der bei der Verseifung frei gewordenen Alkohole und der schwer verseifbaren Stoffe verwendet man entweder die Lösungen, welche bei Bestimmung der Verseifungszahl erhalten wurden, oder man ver-

[1]) Dinglers Journ. **292**, 42 u. 66.

seift eine besondere Probe von 8 bis 10 g Wollfett (genau gewogen) mit etwa 150 ccm $^1/_2$-normal-alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang am Rückflusskühler unter öfterem Umschütteln. Die neutralisierte Flüssigkeit wird vollständig in eine Porzellanschale gebracht, im Wasserbade vom Alkohol befreit, in den Verseifungskolben mit heissem Wasser zurückgespült, mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, ein Stückchen Bimsstein zugefügt und über direkter Flamme unter öfterem Erneuern des Wassers, etwa 1 l, abdestilliert, was 3 bis 4 Stunden dauert.

Man titriert das Destillat, welches die flüchtigen Fettsäuren enthält, mit $^1/_5$-Normal-Alkali. Das Ergebnis wird auf Capronsäure (Molekulargewicht 116) berechnet.

Diese Bestimmung fällt etwas zu niedrig aus, weil nicht alle flüchtigen Säuren innerhalb 3 Stunden mit den Wasserdämpfen übergehen. Der Inhalt des Kolbens wird mit heissem Wasser bis zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen. Das Gemisch von Fettsäuren, Alkoholen und schwer verseifbaren Anteilen lässt man zuerst an der Luft trocknen, bringt es auf ein tariertes Uhrglas, trocknet noch eine Stunde lang bei 100° C. und wägt nach 12stündigem Stehen im Wagenkasten.

Kolben und Porzellanschalen werden mit Petroläther ausgespült und die Waschwasser mit Petroläther ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen im tarierten Becherglase verdunstet und das Gewicht des Rückstandes zur Hauptmenge addiert.

7. Die Bestimmung der Säurezahl des so aufgeschlossenen Wollfettes geschieht ebenso wie die Bestimmung der Säurezahl der freien Fettsäuren.

8. Die Abscheidung der nicht flüchtigen Fettsäuren geschieht wie oben bei Abscheidung der freien Fettsäuren beschrieben.

9. Die Bestimmung der Säurezahl, bezw. des Molekulargewichtes der Gesamtfettsäuren (exkl. flüchtigen) wird ebenfalls so ausgeführt, wie bereits oben beschrieben ist.

Zur Berechnung der Resultate[1]) nach der Durchführung der Untersuchung in der soeben beschriebenen Weise sei zu Grunde gelegt ein Wollfett, welches im Durchschnitt folgende Zahlen ergab:

(2) Säurezahl des Wollfettes	49,77
(4) Säurezahl der freien Fettsäuren	192
(4a) Molekulargewicht der freien Fettsäuren	292

[1]) Dinglers Journ. **292**, 112.

(5) Verseifungszahl des Wollfettes 124
(6) Die flüchtigen Fettsäuren in 1000 Teilen Wollfett brauchen KOH . . . . . 7,97 g
(6a) Gesamtfettsäuren (exkl. flüchtigen) Alkohole und schwer verseifbare Stoffe . . . . . 98,25 %
(7) Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes . . . 114,6
(9) Säurezahl der Gesamtfettsäuren (exkl. flüchtigen) . 173,1
(9a) Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren (exkl. flüchtigen) 323

Aus den bei der Untersuchung erhaltenen Werten kann berechnet werden:

1. Freie Fettsäuren;
2. gebundene Fettsäuren;
   a) flüchtige;
   b) nichtflüchtige;
3. Alkohole und schwer verseifbare Stoffe;
4. Wasser.

Wenn man den Bestandteilen des Wollfettes allgemeine Formeln gibt und die freien Alkohole und schwer verseifbaren Stoffe, welche bei der Verseifung nicht verändert werden, nicht berücksichtigt, so verläuft der Verseifungsprozess in folgender Weise:

$$\underset{\text{freie Fettsäuren}}{xC_nH_{2n+1}COOH} + \underset{\text{Neutralfette}}{yC_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n+1}} + (x+y)KOH$$

$$= xC_nH_{2n+1}COOK + yC_nH_{2n+1}COOK + yC_nH_{2n+1}OH + xH_2O \text{ und}$$

$$xC_nH_{2n+1}COOK + yC_nH_{2n+1}COOK + xC_nH_{2n+1}OH + (x+y)HCl$$

$$= \underset{\text{freie Fettsäure}}{xC_nH_{2n+1}COOH} + \underset{\text{gebund. Fettsäuren}}{yC_nH_{2n+1}COOH} + \underset{\text{gebund. Alkohole}}{yC_nH_{2n+1}OH} + (x+y)KCl.$$

Die unlöslichen, direkt gewogenen Stoffe, das aufgeschlossene Wollfett (6a), enthalten demnach gegenüber dem angewendeten Wollfett $yH + yHO = yH_2O$ mehr. Zum Neutralisieren der freien Fettsäuren ist x KOH(2), zum Verseifen des Wollfettes sind (x + y)KOH(5) nötig, demnach ist die Differenz dieser beiden Kalimengen äquivalent der bei der Verseifung der leicht verseifbaren Neutralfette hinzukommenden Menge Wasser. Da 100 g Wollfett heiss verseift 12,400 g (x + y)KOH(5) und kalt neutralisiert 4,947 g xKOH(2) verlaugen, so sind zur Verseifung der leicht verseifbaren Neutralfette 7,453 g yKOH nötig, welche 2,396 g H_2O äquivalent sind.

Nach den angegebenen allgemeinen Zersetzungsgleichungen ist

die Hälfte dieser Wassermenge in den gebundenen Fettsäuren, die andere Hälfte in den gebundenen Alkoholen enthalten.

Da jedoch ein Teil der aus der Wolle stammenden freien Fettsäuren durch Wärme, welche auch bei der Gewinnung des Wollfettes in Anwendung kommt, eine Veränderung erleidet, welche vielleicht auf Anhydridbildung beruht und sich dadurch äussert, dass das Neutralisieren nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht (1), so ist ein Teil des Wassers bei der Umwandlung dieser Anhydride in Hydrate verbraucht worden.

Da, nach einer späteren Rechnung, die Menge dieser Anhydride nicht gross ist (etwa 2 bis 3%), so ist, bei Annahme des später sich ergebenden Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Wollschweissfettsäuren von 348, hiezu nur etwa 0,14% Wasser erforderlich.

Es kommen daher auf die Anhydride der freien Fettsäuren 0,14% und auf die gebundenen Fettsäuren und gebundenen Alkohole je 1,128% Wasser, so dass die Einzelbestandteile, welche bei der Analyse von 100 g Wollfett gefunden werden,

$$100 + 0{,}14 + 1{,}128 + 1{,}128 = 102{,}396\ (102{,}4)\ \text{g}$$

betragen müssen.

Infolge der beim Erwärmen der Fettsäuren wahrscheinlich eintretenden Anhydridbildung musste auch das Gewicht des aufgeschlossenen Wollfettes (6 a) zu niedrig gefunden werden. Diese Differenz 102,4 — 98,25 = 4,15% ist jedoch nicht bloss durch Wasserverlust entstanden. Sie rührt zunächst von den flüchtigen Fettsäuren her, deren Menge weiter unten zu 2,20% berechnet wird, so dass noch 1,95% fehlen. Aber auch diese 1,95% dürfen nicht allein der Anhydridbildung zugeschrieben werden.

Für die aus dem Wollfett gewonnenen Gesamtfettsäuren wurde das Molekulargewicht 323 und die Säurezahl 173,1 gefunden, während für dieselben Säuren nach 1stündigem Trocknen durch Titrieren bei gewöhnlicher Temperatur die Säurezahl 140 gefunden wurde; die Abnahme der Säurezahl betrug also 33, so dass etwa der fünfte Teil der Gesamtfettsäuren in Anhydride übergegangen ist. Da nun in diesem Wollfette 65,51% Gesamtfettsäuren (exklusiv flüchtige) mit dem Molekulargewicht 323 vorhanden sind, so sind etwa 13% der Säuren in Anhydride übergegangen, was einem Wasserverlust von 0,72% (323 : 18 = 13 : x) entspricht.

Hienach muss als wirkliches Gewicht des aufgeschlossenen Wollfettes 98,25 + 0,72 = 98,97% (99%) angenommen werden, so dass

mit Hinzurechnung von 2,20 % flüchtigen Fettsäuren noch 1,2 % fehlen.

Als bei Versuchen, welche für einen anderen Zweck vorgenommen wurden, dasselbe Wollfett, welches geschmolzen eine klare Flüssigkeit gab, auf 110 bis 120° C. erhitzt wurde, entwickelten sich kurze Zeit unter lebhaftem Geräusch kleine Blasen von Wasserdampf. Es besteht demnach das Fehlende im Betrage von 1,2 % aus Wasser, welches das Wollfett, trotzdem es bei Wasserbadwärme durch Papier filtriert worden war, festgehalten hat. Ausserdem ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dass ein Massenprodukt der vorliegenden Art, ausser der nachgewiesenen Stoffen noch kleine Mengen anderer Stoffe enthält, deren Charakter bis jetzt noch nicht bestimmt werden konnte.

Berechnung der freien Fettsäuren. Säurezahl des Wollfettes (2) 49,47. Säurezahl der freien Fettsäuren (4) 192. Da 192 KOH: 1000 Fettsäuren neutralisieren, so werden durch 4,947 KOH: $x = 25,77$ % angezeigt.

Berechnung der flüchtigen Fettsäuren. Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren durch Destillation mit Schwefelsäure gibt zu kleine Resultate, da man sehr lange Zeit, länger als 3 Stunden, destillieren muss, ohne dass das Destillat neutral reagiert.

Beim Neutralisieren des Destillates, welches 100 g Wollfett entspricht, wurde 0,797 g KOH (6) verbraucht. Bei Annahme des Molekulargewichtes 116 (Capronsäure $C_5H_{11}COOH$) würden 1,65 % flüchtige Fettsäuren zugegen sein. Dass jedoch die Menge derselben grösser ist, geht hervor aus der Verseifungszahl des Wollfettes (5) = 124,0, der Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes (7) = 114,6 und dem korrigierten Gewicht desselben (6 a) = 98,25 + 0,72 = 98,97. Da 100 Teile aufgeschlossenes Wollfett 11,46 KOH brauchen, so sind für 99 Teile 11,34 KOH nötig. Diese Zahl müsste mit der Menge Kali, welche für 100 Wollfett nötig ist, nämlich 12,40 übereinstimmen, wenn keine flüchtigen Fettsäuren zugegen wären. Die Differenz 1,06 drückt also die Menge KOH aus, welche den flüchtigen Fettsäuren entspricht. Es sind demnach, bei Annahme des Molekulargewichtes der Capronsäure (116), 2,20 % flüchtige Fettsäuren vorhanden.

Berechnung der Gesamtfettsäuren (exklusiv flüchtigen) und der gebundenen, nichtflüchtigen Fettsäuren. Säurezahl des aufgeschlossenen Wollfettes (7) = 114,6. 99 Teile aufgeschlossenes Wollfett brauchen 11,34 Teile KOH. Säurezahl der Gesamtfettsäuren (9) = 173,1.

Wenn 173,1 KOH : 100 Fettsäuren neutralisieren, so entsprechen

11,34 : x = 65,51 % Gesamtfettsäuren, so dass 65,51 — 25,77 = 39,74 gebundene, nichtflüchtige Fettsäuren vorhanden sind.

Berechnung des Molekulargewichtes der gebundenen nichtflüchtigen Fettsäuren. Da 65,51 Teile Gesamtfettsäuren aus 25,77 Teilen freien und 39,74 Teilen gebundenen Fettsäuren bestehen, so enthalten 1000 Gesamtfettsäuren 393,4 Teile freie und 606,6 Teile gebundene Fettsäuren. Da 1000 Teile Gesamtfettsäuren 173,1 Teile KOH und 393,4 Teile freie Fettsäuren (Säurezahl 192) 75,53 Teile KOH brauchen, so entfallen auf die 606,6 Teile gebundene Fettsäuren 97,57 Teile KOH, oder auf 1000 Teile 160,8 Teile KOH. Das Molekulargewicht der nichtflüchtigen, gebundenen Fettsäuren ist demnach 348.

Aus diesen Berechnungen ist zu entnehmen folgende Zusammensetzung dieses Wollfettes:

Freie Fettsäuren (Hydrate) Molekulargewicht 292 .	25,77 %
Gebundene Fettsäuren (Hydrate):	
a) flüchtige Fettsäuren	2,20 %
b) nichtflüchtige Fettsäuren, Molekulargewicht 348	39,74 %
Freie und gebundene Alkohole, schwer verseifbare Stoffe	33,486 %
Wasser und fremde Stoffe	1,20 %
Summe	102,396 %

Bezüglich der interessanten Mitteilungen über „Differenzen im Endresultat, welche aus den Differenzen der einzelnen Analysenresultate entstehen können", verweisen wir auf das Original. (Dinglers polyt. Journal 292, 114.)

Nach Herbig und E. v. Cochenhausen soll man somit durch Verseifung von Wollfett unter ganz bestimmten Bedingungen Verseifungszahlen erhalten, welche einen Schluss auf die im Wollfett vorhandenen Körpergruppen zulassen. J. Lifschütz[1]) hält jedoch diese von ihm geprüfte Methode für gänzlich ungeeignet zur Untersuchung von Wollfett, indem durch Behandlung desselben mit doppeltnormaler KOH-Lösung unter Druck nicht nur eine Verseifung, sondern auch eine teilweise Zersetzung der vorhandenen Fettsäuren stattfindet, und demnach nach erfolgter Reaktion ganz andere Körper der Titrierung unterworfen werden, als vorher im Wollfett enthalten waren. Durch weitere in dieser Richtung angestellte Versuche beweist Lif-

[1]) Pharm. Ztg. **40**, 643. Chem. Centralbl. 1895, **2**, 948.

schütz[1]) ebenfalls, dass die Behandlung des Wollfettes mit alkoholischer Kalilauge zu analytischen Zwecken durchaus ungeeignet ist und jeder Gesetzmässigkeit entbehrt, da das Wollfett auch schon bei mässiger Temperatur zersetzt wird.

Herbig[2]) weist die von Lifschütz geübte Kritik zurück. Was den seiner Methode der Druckverseifung gemachten Hauptvorwurf, den einer zu weit gehenden Zersetzung des Wollfettes betrifft, so weist Herbig nochmals darauf hin, dass bei allen Wollfetten die Grenze der Verseifbarkeit mit doppeltnormaler Lauge schon nach 1stündigem Erhitzen erreicht wird, ein längeres, eventuell Zersetzung förderndes Erhitzen also unnötig ist. Die anderen nebensächlicheren Bemerkungen beantwortend, schliesst Herbig seine Entgegnung, indem er die ganze von Lifschütz geübte Kritik als eine nur aus unbewiesenen Behauptungen bestehende bezeichnet. Dieser letzteren Ansicht schliesst sich v. Cochenhausen, dessen Arbeit gleichfalls von Lifschütz abfällig beurteilt worden ist, in einer Zuschrift an Herbig an.

Später hat auch v. Cochenhausen[3]) in einer grösseren Abhandlung die Arbeiten von Lifschütz kritisiert. Er kann ebensowenig wie Herbig, nach sorgfältiger Prüfung den Versuchen von Lifschütz irgend welche Beweiskraft beimessen, und beklagt das gänzliche Fehlen von Controlanalysen. Lifschütz behält sich vor[4]) auf diese Kritik seiner Untersuchungen, bezüglich deren Ergebnisse und der daraus gezogenen Schlüsse, er nichts zurücknimmt, später einzugehen, wenn die Zusammensetzung des Wollfettes mehr aufgeklärt ist.

*

Aus diesem Anlasse unterzogen sich L. Darmstädter und J. Lifschütz der mühevollen und schwierigen Aufgabe, die Zusammensetzung des Wollfettes und seine Bestandteile näher zu studieren, welche Arbeiten sie im Laboratorium der Lanolinfabrik Jaffé und Darmstädter (Martinikenfelde bei Berlin) ausführten. Die interessanten Ergebnisse dieser Studie publizierten Darmstädter und Lifschütz in einer Reihe von Mitteilungen (teilweise „vorläufige") in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft (1896 bis 1898) als „Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung des Wollfettes". Von

---

[1]) Pharm. Ztg. **40**, 694. Chem. Centralbl. 1895, **2**, 1096.
[2]) Dinglers Journ. **298**, 118. Chem. Centralbl. 1895, **2**, 1096.
[3]) Dinglers Journ. **299**, 233 u. 256. Chem. Centralbl. 1896, **1**, 938.
[4]) Dinglers Journ. **300**, 191. Chem. Centralbl. 1896, **2**, 136.

der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung sind bis nun sechs Mitteilungen [1]) erschienen, über die wir hier auszugsweise berichten [2]).

Unterwirft man das Wollfett der fraktionierten Verseifung, so findet man nach Darmstädter und Lifschütz in der vom unverseift zurückgebliebenen Anteil abgezogenen alkalischen Flüssigkeit das Lacton $C_{30}H_{58}O_3$ der später zu besprechenden Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$, ferner einen alkohol- oder lactonähnlichen Körper $C_{11}H_{22}O$ [3]) sowie Carnaubasäure $C_{24}H_{28}O_2$, Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ [4]) und die Fettsäuren der Seifen, die zum Waschen der Wolle gedient haben. Die Trennung der Carnaubasäure und Myristinsäure beruht auf der Thatsache, dass das carnaubasaure im Gegensatz zum myristinsauren Ammonium in Alkohol und Wasser unlöslich ist.

Extrahiert man den bei dieser fraktionierten Verseifung zurückgebliebenen Anteil mit Amylalkohol, so geht das Wollwachs in Lösung [5]). Dasselbe wurde durch Kochen mit alkoholischem $^1/_2$-normalem bis normalem Kali auf dem Wasserbad verseift. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt mit Petroläther, der die abgeschiedenen Alkohole aufnehmen sollte, ausgeschüttelt.

Von Säuren fanden sich in der Seifenlösung als Hauptbestandteile die beiden bisher unbekannten Säuren, Lanocerinsäure $C_{30}H_{60}O_4$ und Lanopalminsäure $C_{16}H_{32}O_3$ und daneben Myristinsäure, Carnaubasäure, geringe Mengen Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ [6]) (siehe weiter unten), ferner eine ölige und eine der Capronsäure ähnliche Säure, die noch nicht näher untersucht sind. Die Trennung dieser Säuren wurde mittels

[1]) Ber. d. chem. Ges. **28**, 3133 bis 3135; **29**, 618 bis 622; **29**, 1474 bis 1477; **29**, 2890 bis 2900; **31**, 97 bis 103; **31**, 1122 bis 1127. Chem. Centralbl. 1896, **1**, 400, 982; 1896, **2**, 219; 1897, **1**, 297, 602; 1898, **2**, 12.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1898, 711.

[3]) Die Körper $C_{30}H_{58}O_3$ und $C_{11}H_{22}O$ wurden von Darmstädter und Lifschütz zuerst (siehe erste Mitteilung) als Alkohole (mit der Formel $C_{10}H_{20}O$ und $C_{11}H_{22}O$), die sie „Lanestole" nannten, angesehen und erst später berichtigten sie diese Mitteilung.

[4]) Benedikt-Ulzer, Anal. der Fette u. Wachsarten 1897, 12.

[5]) D.R.P. Nr. 76613.

[6]) Benedikt-Ulzer, Anal. der Fette u. Wachsarten 1897, 16.

Der Behauptung Schalfejews, dass die Cerotinsäure keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Säuren sei, ist von Nafzger (Liebigs Annalen **224**, 256) und Zatzek (Monatshefte f. Chemie **3**, 677) entgegengetreten worden, während Marie (Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 145) dieselbe als eine Mischung von Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ mit einer Säure $C_{25}H_{50}O_2$, für welch letztere er vorschlägt, den Namen Cerotinsäure beizubehalten, bezeichnet.

ihrer Ca- und Mg-Salze vorgenommen. Die Lanocerinsäure hat die Zusammensetzung einer Dioxysäure und zeigt grosse Neigung zur Lactonbildung; sie bildet mit Alkohol unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure gekocht, eine in Alkohol schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 95 bis 97 °.

Die Lanopalminsäure (Schmelzpunkt 88 °) ist löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser, mit dem sie aber in geschmolzenem Zustande sich emulgiert, ihr Magnesiumsalz ist unlöslich in heissem Alkohol, das Calciumsalz löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Im Petrolätherauszuge fanden sich von Alkoholen:

Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ (etwa 5% des Wollwachses ausmachend), Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$ [1]), ein neuer, schwer oxydierbarer, gesättigter, vielleicht mit Cerylalkohol isomerer Alkohol vom Schmelzpunkt 69 bis 70 ° C., ferner ein ungesättigter Alkohol, sowie Carnaubylalkohol $C_{24}H_{50}O$, welcher die Hauptmenge der Alkohole ausmacht und welcher hartnäckig sehr grosse Mengen von Wasser zurückhält, unter Bildung einer talgähnlichen Masse. 100 Teile Wollwachs liefern bei der Verseifung 33 Teile Rohalkohole, 41,6 Teile rohes lanocerinsaures Kalium und 36,2 Teile Salze der anderen Säuren (als Kalksalze gewogen), hauptsächlich der Lanopalminsäure.

Später bemerkten Darmstädter und Lifschütz, dass der nach der Trennung der Wachsalkohole von den Seifen erhalten petrolätherische Auszug eine kleine Menge Cerylalkohol ausschied neben einer Säure $C_{27}H_{54}O_2$ (krystallinisches Pulver aus Alkohol, Schmelzpunkt 78—79 ° C., leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, aliphatischen Kohlenwasserstoffen), deren Identität mit der Cerotinsäure sie noch nicht als erwiesen ansehen. Die Cerotinsäure ist demzufolge — nach Darmstädter und Lifschütz — entgegen den bisherigen allgemeinen Annahmen, höchstens ein sehr untergeordneter Bestandteil des Wollfettes, und soll man nach diesen Forschern die der Cerotinsäure sehr ähnlichen Lanocerinsäure und Carnaubasäure für dieselbe angesehen haben. Dieselben bemerken noch, dass sie Stearinsäure und Palmitinsäure sowohl im Wollfettwachs wie im Weichfett, nicht angetroffen haben [2]).

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Anal. der Fette u. Wachsarten 1897, 36.

[2]) Das Wollwachs und Weichfett entspricht dem Stearerin und Elaierin von Chevreul.

Nachdem das Wollwachs mit Amylalkohol entfernt war, blieb das bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige „Weichfett" zurück, welches die charakteristische Hauptgruppe des Wollfettes bildet und 85 bis 90 % desselben ausmacht. Es wurde durch 3stündiges Kochen mit alkoholischem Normalalkali auf dem Wasserbade verseift. Die Trennung der Alkohole von den Seifen wurde mit Petroläther bewerkstelligt.

Die nun als Seifen vorhandenen Säuren machen 40 bis 45 %, die Alkohole 55 bis 60 % des Weichfettes aus.

Die Säuren des Weichfettes enthalten weder Lanocerinsäure noch Lanopalminsäure; dagegen findet sich ein hoher Gehalt an der vorhin erwähnten öligen Säure (ca. 40 % des sauren Teiles), sowie erhebliche Mengen Myristin- und Carnaubasäure.

Die Trennung der Alkohole des Weichfettes gelang mittels Methylalkohol resp. eines Gemisches von Methyl- und Aethylalkohol. Hiedurch wurde eine vorläufige Trennung der hochschmelzenden in kaltem Methylalkohol unlöslichen Alkohole (Fraktion 1) von einem Gemenge eigenartiger, dickflüssiger und niedrig schmelzender, nicht saurer Körper (Fraktion 2) herbeigeführt, welche — in kaltem Methylalkohol leicht löslich — im Filtrate gelöst bleiben. Eine kleinere Menge der ersterwähnten Körper lässt sich aus dem Filtrate durch vorsichtigen Wasserzusatz abscheiden.

Die beiden Fraktionen sind zu etwa gleichen Mengen in der Alkoholmasse enthalten.

In der Fraktion 1 fehlt Cholesterin anscheinend gänzlich, dagegen ist neben Ceryl- und Carnaubylalkohol in reichlicher Menge eine Substanz vorhanden, die unter den Wollfettwachsalkoholen gänzlich fehlt und die in ihren meisten Eigenschaften dem Isocholesterin von E. Schulze glich [1]), jedoch sich durch ihre Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung von diesem unterscheidet. Das „sogenannte Isocholesterin" von Darmstädter und Lifschütz entspricht der Formel $C_{26}H_{46}O_2$ resp. $(C_{26}H_{45}O)_2O$, während Schulze für das Isocholesterin die Zusammensetzung $C_{26}H_{44}O$ angibt.

Auf Grund dieser Angaben hat sich Schulze neuerdings mit der Zusammensetzung des Isocholesterins beschäftigt [2]).

Die Formel $C_{26}H_{43}OH$ wurde jetzt nochmals durch die Analyse des sorgfältigst gereinigten Isocholesterinbenzoats bestätigt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **7**, 163.

[2]) Ber. d. chem. Ges. **31**, 1200. Chem. Centralbl. 1898, **2**, 12.

Gelegentlich dieser Abhandlung bemerkt Schulze des weiteren, dass die Zusammensetzung des Wollfettes grossen Schwankungen unterworfen sei, während Darmstädter und Lifschütz ein Wollfett untersucht haben, das viel Isocholesterin und nur wenig oder gar kein Cholesterin enthielt, hat er mehrmals Proben unter den Händen gehabt, die sehr wenig Isocholesterin, dagegen 15 und mehr Prozente Cholesterin aufwiesen.

Aus der bei der Trennung der Alkohole des Weichfettes mittels Methylalkohol erhaltenen halbflüssigen Fraktion 2 liessen sich isolieren: Alkohol 2a: kleine Nadeln aus Aether, die bei 76 bis 77° schmelzen und bei 70 bis 72° wieder erstarren, zeigt keine Cholesterinreaktionen. Alkohol 2b: Kolophoniumähnliche, spröde Substanz. Alkohol 2c: hellgelbe, dickflüssige, honigähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich, zeigt folgende charakteristische Reaktion:

Löst man wenige Milligramme des Körpers in Eisessig und setzt zur kalten Lösung 4 bis 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit ohne Selbsterwärmung schwach rotgelb, wird beim Stehen intensiv grün und zeigt dann ein Absorptionsspektrum in Gestalt eines schmalen, tief dunklen Streifens im Rot zwischen c und d und eines viel schwächeren Streifens auf D; innerhalb 10 bis 15 Stunden geht die Farbe der Lösung durch grüngelb in braungelb über, während das Spektrum sich unverändert erhält. Dieser Alkohol 2c ist vielleicht ein Hydrat des Cholesterins, was die näheren Beziehungen desselben zum Cholesterin und Isocholesterin sehr wahrscheinlich machen. Erwärmt man den Alkohol 2c mit 2 bis 3 Teilen Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbade oder erhitzt man 2 Stunden im offenen Gefäss auf 120°, so erhält man ein Gemisch von 3 Estern, von denen 2 fest sind, der dritte jedoch flüssig und fettartig ist.

Das Gemisch der festen Ester ist leicht löslich in Aceton, Aether, unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol. Es krystallisierte aus Eisessig in mikroskopisch hexagonalen Tafeln, deren Verseifung mit alkoholischer Kalilauge Cholesterin und Isocholesterin ergab.

Der fettige Ester ist leicht löslich in Eisessig, wenig löslich in Methyl- und Aethylalkohol; bei der Verseifung mit alkoholischer KOH liefert er den Alkohol 2c zurück. Durch Wasserentziehung z. B. beim Zufügen von Essigsäureanhydrid zu der mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung, geht der Alkohol 2c in ein Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin über; umgekehrt gelingt die (teil-

weise) Umwandlung des Cholesterins in den Alkohol 2c durch 8stündiges Kochen mit doppeltnormaler alkoholischer Kalilauge [1]).

Umwandlungen des Isocholesterins in Cholesterin liessen sich beobachten beim Kochen der Eisessiglösung unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder etwas $ZnCl_2$, ferner beim Erwärmen der Lösung des Isocholesterins in viel Essigsäureanhydrid mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bis nahe zum Sieden.

100 Teile Alkohole des Weichfettes enthalten 50 bis 54 Teile Alkohol 2c, 11 Teile sogenannte Isocholesterin, 3 bis 4 Teile Alkohol 2a, 6 bis 7 Teile Alkohol 2b, 24 bis 30 Teile Nichtcholesterine, unter welchen sich Cerylalkohol und Carnaubylalkohol finden.

Nach P. A. Lidoff [2]) enthält Wollschweiss 1,5 bis 3 % Stickstoff, und wenn man Lanolin mit alkoholischer Kalilauge verseift und das erhaltene Produkt in Alkohol giesst, so scheidet sich ein Niederschlag aus, hauptsächlich aus Cholesterin bestehend; nach Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols erhält man einen gelben Körper, der 11,8 % Stickstoff enthält.

Nach Darmstädter und Lifschütz [3]) hat Lidoff ein Gemisch von leichtflüssigen Kohlenwasserstoffen, welches sich infolge der schweren Verbrennbarkeit der vorliegenden Substanz, der Oxydation entzogen hatte, als Stickstoff angesehen. Wird die Verbrennung in einem genügend langen Glasrohre ausgeführt, so erhält man kaum 0,2 % Stickstoff.

Lidoff äussert in einer Entgegnung [4]) Zweifel über die Tauglichkeit der Stickstoffbestimmungsmethode für Eiweisskörper durch Verbrennen mit Kupferoxyd, wobei er annimmt, der Stickstoffgehalt des Wollfettes rühre von eiweissähnlichen, im Wollfett enthaltenen Bestandteilen her.

Bevor wir mit der Beschreibung der weiteren Verfahren, welche zur Untersuchung des Wollfettes beigetragen, fortsetzen, seien hier

---

[1]) Nach W. Herbig (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, 233) soll Cholesterin von alkoholischer Kalilauge unter den gleichen Umständen gar nicht angegriffen werden, was Lewkowitsch (Jahrbuch der Chemie 1897, 377) durch 2stündiges Erhitzen von reinem Cholesterin mit Natronkalk auf 280 ° ebenfalls nachgewiesen.

[1]) Russisch-physikal.-chem. Gesellsch. Sitzg. 18. März 1897. Chem. Ztg. 1897, 521. Chem. Centralbl. 1897, 2, 445.

[2]) Russisch-physikal.-chem. Gesellsch. Sitzg. 18. März 1898. Chem. Ztg. 1898, 310. Chem. Centralbl. 1898, 1, 602.

[4]) Russisch-physikal.-chem. Gesellsch. Sitzg. 21. April 1898. Chem. Ztg. 1898, 433.

im Anhange an die Arbeiten von Darmstädter und Lifschütz die Beiträge anderer Forscher, welche Bezug auf die Chemie des Wollfettes haben, erwähnt.

In der Vermutung, dass sich die gesättigten Alkohole des Wollfettes und anderer Fette von den ungesättigten auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens zu Schwefelsäure würden trennen lassen, studierte E. v. Cochenhausen [1]) die Reaktionen von Cetylalkohol, Cerylalkohol und Cholesterin mit Schwefelsäure auf das Eingehendste. Um beim Verlaufe dieser Reaktion eine Entwickelung von schwefliger Säure zu vermeiden, versetzt Cochenhausen die Petrolätherlösungen der Alkohole unter Kühlung mit konzentrierter Schwefelsäure, alsdann giesst er das Gemisch in kaltes Wasser, trennt die verdünnte Schwefelsäure von der Petrolätherlösung, neutralisiert dann diese mit Alkali und isoliert die Alkalisalze der Alkoholschwefelsäuren. Durch Kochen dieser Salze mit Salzsäure können die Alkohole (Cetylalkohol und Cerylalkohol) rein zurückgewonnen werden. Das Cholesterin bildet bei der gleichen Behandlung keine Schwefelsäureverbindung, sondern scheint in die neutralen Cholesterone überzugehen. Bei der Behandlung der Alkohole des Wollfettes nach dieser Methode konnte ein Gemisch gesättigter Alkohole, deren Gewicht etwa 4 % vom Wollfett betrug, isoliert werden, aus denen zwei bei 42 ° und 62 ° schmelzende Körper durch Krystallisation erhalten wurden. Von diesen scheint der letztere hauptsächlich aus Cerylalkohol zu bestehen, während der erstere vermutungsweise als ein Gemisch von Cerylalkohol mit einem oder mehreren Alkoholen von kleinerem Molekulargewicht von Cochenhausen angesprochen wird.

J. Lewkowitsch [2]) hat sich ebenfalls mit der Zusammensetzung des Wollfettes („Wollwachses“ wie er dasselbe bezeichnet) beschäftigt. Das Wollfett wurde durch Schmelzen entwässert, und das so erhaltene Produkt in absolutem Alkohol gelöst, hierauf mit metallischem Natrium in einer Druckflasche verseift, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ganze Mischung mehrere Tage stehen gelassen. Es bilden sich 3 Schichten.

1. Aetherschicht enthaltend die unverseifbare Substanz, 2. die

---

[1]) Dinglers Journ. **303**, 283. Chem. Centralbl. 1897, **1**, 1037. Chem. Revue 1897, 124. Gegen diese Arbeit polemisiert J. Lifschütz. Dinglers Journ. **304**, 72. Chem. Centralbl. 1897, **1**, 1038.

[2]) Soc. of chem. Ind. 1896, **1**, 31. Chem. Revue 1896, 82.

Seifenlösung und 3. eine Mittelschicht, welche Seife enthielt, die nur spärlich in Wasser löslich war.

Die Aetherschicht wurde abgezogen, gewaschen und die Mischung von 2 und 3 erschöpfend mit Aether extrahiert.

1. Die Menge der unverseifbaren Substanz betrug 51,84 %, stellte eine sehr fettige Masse von lichtgelber Farbe vor, vom Schmelzpunkt 46 bis 48° C., Jodzahl 26,35, Acetylzahl 8,26. Vergleicht man die Acetylzahlen des Cetylalkohols (17,2), Cerylalkohols (10,6) und des Cholesterins oder Isocholesterins (11,3), so folgt daraus, dass Cetylalkohol abwesend sein muss. Ferner schliesst Lewkowitsch aus der Jodzahl, dass die Menge an Cholesterinen nicht bedeutend sein kann.

Um die aliphatischen Alkohole von den Cholesterinen zu trennen, überführt Lewkowitsch die Alkohole in freie Säuren und erwies die Zulässigkeit dieses Verfahrens durch analoge Versuche mit Spermacet.

2. Aus der leicht löslichen Seife wurden durch Aetherextraktion die Fettsäuren isoliert (25,5 %); dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 52,5 bis 56,5° C., Jodzahl 9,95, Säurezahl 173,88, Verseifungszahl 189,67, Esterzahl 15,79. Die Aetherzahl lässt auf die Anwesenheit von Lactonen schliessen [1]), was auch experimentell bestätigt wurde. Eine Reihe von Versuchen wurde ferner angestellt um den Grad von Wasserabspaltung festzustellen, der mit steigender Temperatur statt hatte. Die erlangten Resultate zeigten, dass über 120° C. die Säuren rapid Wasser verlieren, während die Jodzahl nur wenig variiert.

3. Die Fettsäuren der schwer löslichen Seife (26 %) wurden erst durch Sieden (?) isoliert. Sie ergaben folgende Konstanten: Jodzahl 3,9, Säurezahl 86,16, Verseifungszahl 135,86, Aetherzahl 49,70. Dieser Teil des Wollfettes enthält mithin eine grössere Menge von Lactonen als der unter 2. angeführte.

Gegenüber dieser Abhandlung verweist Herbig [2]) auf seine Arbeiten [3]), in welchen die Fehler besprochen werden, welche man begeht, wenn man die Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in der von Lewkowitsch angedeuteten Weise ausführt.

Resümiert man die Ergebnisse der bisherigen mannigfachen Forschungen über die chemische Natur des Wollfettes, so wurden die im nachfolgenden angeführten Sub-

[1]) Soc. of chem. Ind. 1892, 137. Chem. Centralbl. 1892, 652. Siehe auch die zu dieser Arbeit gemachte Bemerkung von E. v. Cochenhausen Dinglers Journ. **292**, 92.

[2]) Dinglers Journ. **301**, 114.

[3]) Dinglers Journ. **297**, 135 u. 160.

stanzen in demselben gefunden, wobei in Betracht gezogen werden muss, dass diese Ergebnisse zum Teil noch nicht bestätigt, zum Teil sogar strittig sind.

a) Substanzen von näherer ermittelter Zusammensetzung[1]):

Säuren:	Essigsäure . . .	CH_3COOH (Schulze)
	Buttersäure . . .	C_3H_7COOH (Schulze, Sanctis)
	Isovaleriansäure . .	C_4H_9COOH (Sanctis)
	Capronsäure . . .	$C_5H_{11}COOH$ (Sanctis)
	Myristinsäure . . .	$C_{13}H_{27}COOH$ (Darmstädter und Lifschütz)
	Palmitinsäure . . .	$C_{15}H_{31}COOH$ (Schulze, Sanctis)
	Stearinsäure . . .	$C_{17}H_{35}COOH$ (Ulbricht u. Reich, Sanctis)
	Carnaubasäure . .	$C_{23}H_{47}COOH$ (Darmstädter und Lifschütz)
	Hyaenasäure . . .	$C_{24}H_{49}COOH$ (Schulze)
	Cerotinsäure . . .	$C_{26}H_{53}COOH$ (von mehreren nachgewiesen)
	Oelsäure	$C_{17}H_{33}COOH$ (von mehreren nachgewiesen)
	Lanopalminsäure . .	$C_{16}H_{32}O_3$ (Darmstädter und Lifschütz)
	Lanocerinsäure . .	$C_{30}H_{68}O_4$ (Darmstädter und Lifschütz)
	Benzoësäure . . .	C_6H_5COOH (Schulze)
Alkohole:	Lanolinalkohol . .	$C_{12}H_{23}OH$ (Marchetti)
	Carnaubylalkohol .	$C_{24}H_{49}OH$ (Darmstädter und Lifschütz)
	Cerylalkohol . . .	$C_{27}H_{55}OH$ (von mehreren nachgewiesen)
	Cholesterin	$C_{26}H_{43}OH$ (von mehreren nachgewiesen)
	Isocholesterin . . .	$C_{26}H_{43}OH$ (von mehreren nachgewiesen)
Lactone:	Lanocerinsäurelacton	$C_{30}H_{58}O_3$ (Darmstädter, Lifschütz)

und ein lactonähnlicher Körper $C_{11}H_{22}O$ (Darmstädter u. Lifschütz).

[1]) Die hier in Betracht kommenden Aether wie Cerotinsäurecerylläther (Schulze, Buisine), Benzoësäurecholesterinäther (Schulze) etc. geben wir als solche nicht an, sondern nur ihre Komponenten.

b) Substanzen unbekannter Zusammensetzung:

Säuren: Eine ölige Säure
Eine der Capronsäure ähnliche Säure
Eine der Cerotinsäure ähnliche Säure
} (Darmstädter und Lifschütz)

Alkohole: Ein amorpher Alkohol (Schulze)
Ein schwer oxydierbarer gesättigter, vielleicht dem Cerylalkohol isomerer Alkohol
Ein ungesättigter Alkohol
Ein Alkohol 2a benannt
Ein Alkohol 2b benannt
Ein Alkohol 2c benannt
} (Darmstädter und Lifschütz)

Mehrere Alkohole von kleinerem Molekulargewicht als der Cerylalkohol (v. Cochenhausen, Buisine).

*

Wir setzen nun im Folgenden die Besprechung derjenigen Verfahren, welche bei der Untersuchung des Wollfettes in Betracht kommen, fort.

Henriques hatte zu Beginn seiner Arbeiten die kalte Verseifung [1]) auch für eine geeignete Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl des Wollfettes gehalten, gelangte jedoch später in dieser Beziehung zu einem anderen Resultat.

E. v. Cochenhausen [2]) hat die von Henriques vorgeschlagene Methode auf ihre Brauchbarkeit geprüft und hat dieselbe für schwer verseifbare Fette bezw. Wollfett als für nicht brauchbar gefunden, da er wesentlich niedrigere Verseifungszahlen erhielt.

Dieses Ergebnis erklärt sich nach Henriques teilweise daraus, dass v. Cochenhausen Natronlauge zum Verseifen benutzt hatte, die eine zu geringe Alkoholstärke besass (in welchem Falle die Lauge mit der petrolätherischen Fettlösung nicht mehr klar mischbar), und zum anderen Teile daraus, dass das verseifte Wollfett in seiner Lösung

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, 721; 1896, 221 u. 423; 1897, 366 u. 398. Zeitschr. f. anal. Chemie 1898, 701 u. ff. Es werden 3 bis 4 g des zu untersuchenden Fettes in einem Kolben mit 25 ccm Petroläther übergossen; nachdem Lösung eingetreten ist, fügt man 25 ccm alkoholische Normalnatronlauge, dargestellt durch Auflösen von Aetznatron in 96% Alkohol, zu. Man lässt dann über Nacht stehen; nach dieser Zeit ist vollständige Verseifung erfolgt. Die weitere Verarbeitung ist dann die gewöhnliche: Zurücktitrieren des Alkaliüberschusses mit wässeriger, $^1/_2$-Normal-Salzsäure unter Benutzung von Phenolphtalein als Indicator.

[2]) Dinglers Journ. **299**, 256. Chem. Centralbl. 1896, **1**, 939.

beim Zurücktitrieren mit wässeriger Säure dissociiert wird. Henriques schreibt daher vor, bei der Titration solcher Lösungen alkoholische $^1/_2$-Normal-Salzsäure zu verwenden, oder man kann nach Herbig [1]) die Seifenlösung mit Alkohol versetzen und, ohne eine Dissociation zu befürchten, mit wässeriger Säure titrieren, was Henriques für weniger empfehlenswert hält.

Aber auch unter diesen verbesserten Bedingungen erhielt Henriques [2]) bei Wollfett durch kalte Verseifung keine übereinstimmenden Resultate. Je länger die Verseifungsdauer währte, um so höher fielen die Verseifungszahlen aus.

Henriques glaubt diese ständige Zunahme der Verseifungszahl nicht auf die Gegenwart schwer verseifbarer Verbindungen zurückführen zu dürfen. Nach ihm erleiden die Wollfette durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausser der Esterspaltung noch weitere, tiefer greifende Veränderungen [3]), und zwar um so grössere, je energischer die Behandlung erfolgt. Es lässt sich schon in der Kälte eine vollkommene Verseifung erzielen. Keine Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl aber gibt die Garantie, dass einerseits sämtliche Ester verseift sind, andererseits keinerlei sekundäre Reaktionen stattgefunden haben [4]).

Henriques hat Lanolin in der Kälte mit Alkali verseift und den unverseiften Teil mit Bisulfit geprüft. Es bildeten sich hier in kleiner Menge Bisulfitverbindungen — das ursprüngliche Lanolin ergab solche nicht — die isoliert und zersetzt wurden.

Aus ihnen konnten feste, krystallisierbare Verbindungen abgeschieden werden, die wegen Substanzmangel nicht weiter untersucht wurden.

Henriques glaubt dadurch vollkommen sicher nachgewiesen zu haben, was Herbig zu entkräften versucht [5]), dass sich aus dem Lanolin durch Eingriff des Alkalis in die vorhandenen ungesättigten Verbindungen aldehydartige Körper bilden [6]).

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, 266.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1898, 709.

[3]) Diese Auffassung wird von Lewkowitsch nicht geteilt. Jahrbuch d. Chemie 1897, 377.

[4]) Herbig (Dinglers Journ. **303**, 189, Fussnote 5) sagt, dass diese beiden letzten Sätze eine vollkommene „Contradictio in adjecto“ enthalten.

[5]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, 257.

[6]) Siehe über diese Arbeit die Anmerkung: Chem. Revue 1897, 211.

F. Ulzer und H. Seidel[1]) versuchten durch Verseifung am Rückflusskühler, sowie durch Erhitzen unter Druck in Kupferröhren mit Schraubenverschluss nach den Verfahren von Herbig und von v. Cochenhausen zu vollständigen und übereinstimmenden Verseifungszahlen zu gelangen; brauchbare vollständige Verseifungszahlen wurden aber von ihnen nicht erzielt.

Dieselben bestimmen, ähnlich wie Benedikt und Mangold[2]) bei der Analyse des Bienenwachses es gethan, an Stelle der Verseifungszahl die „Gesamtsäurezahl", deren Ermittelung sich überall da empfiehlt, wo schwer verseifbare Ester und grössere Mengen von „Unverseifbarem" vorhanden sind.

Unter „Gesamtsäurezahl" versteht man diejenige Menge von Kalihydrat in Zehntelprozenten, welche jene Mischung aus Fettsäuren und Fettalkoholen zur Neutralisation bedarf, die man erhält, wenn man das Wollfett verseift und die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Diese Mischung nennen Ulzer und Seidel „aufgeschlossenes Wollfett". Dasselbe enthält nicht mehr die im Wollfett vorhandenen flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren.

Zur Ermittelung der „Gesamtsäurezahl" verfährt man wie folgt: Man löst in einer halbkugeligen Porzellanschale von 350 bis 500 ccm Inhalt 20 g KOH in 20 ccm Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden, rührt in dieselbe 20 g des am Wasserbad geschmolzenen Wollfettes ein, kocht etwa 1 Minute unter sehr gutem Umrühren, erhitzt die Schale am Wasserbade weiter, rührt bis zum Entstehen eines dicken, gleichmässigen Seifenbreies und stellt die Schale schliesslich behufs Beendigung der Verseifung 2 Stunden lang in den Wasserdampftrockenschrank.

Die Seifenmasse wird alsdann durch andauerndes Kochen in etwa 250 ccm, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gelöst und durch 40 ccm vorher mit Wasser etwas verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach Klärung der Fettschicht lässt man diese erstarren, hebt dieselbe ab und entsäuert sie durch wiederholtes Auskochen mit Wasser. Der mit Filtrierpapier getrocknete Fettkuchen dient nach Austrocknung im Wasserdampftrockenschrank zur Bestimmung der „Gesamtsäurezahl", indem in demselben die Säurezahl bestimmt wird; 6 bis 8 g des „aufgeschlossenen Wollfettes" werden mit säurefreiem Alkohol

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 49. Chem. Centralbl. 1896, **2**, 323 Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1897, 621.

[2]) Chem. Ztg. 1891, 15. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette u. Wachsarten. 1897. 633.

übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt und nach Zusatz von Phenolphtalein titriert.

Die auf diese Weise erhaltenen, durch Parallelversuche sich als gut übereinstimmend erwiesenen Ergebnisse lieferten bei verschiedenen Wollfetten eine Gesamtsäurezahl von 96,4 bis 101,9. Der Gehalt dieser Wollfette an flüchtigen Fettsäuren ergab sich durch die Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl [1]) zu beiläufig 2 bis 3 %.

Um ein Bild über den Wert der Jodzahlbestimmung in der Wollfettanalyse zu gewinnen, hat W. Herbig [2]) ein durch Extraktion mit Aether von südamerikanischer Rohwolle dargestelltes Wollfett zunächst in einzelne Gruppen gespalten und von jeder Gruppe die Jodabsorption bestimmt.

Er wollte auf diese Weise ein vorläufiges Bild von der Menge bestimmter ungesättigter Körper der einzelnen Gruppen erhalten, eventuell wenn für verschiedene, aus Rohwolle verschiedener Provenienz dargestellte Wollfette die Jodabsorption der einzelnen Gruppen eine gewisse übereinstimmende Konstanz aufweisen würde, aus diesem Verhalten weitere Gesichtspunkte auch für die analytische Beurteilung der rohen technischen Wollfette mit Hilfe der Jodzahl gewinnen.

Herbig resumiert die Resultate seiner Untersuchungen, die zu einem vorläufigen Abschluss gelangt sind und an einer Reihe weiterer Wollfette fortgeführt werden sollen, folgendermassen:

Im Wollfett sind neben den Fettsäuren fast nur ungesättigte Körper vorhanden. Sind letztere Alkohole, so deutet die dem Cholesterin sich nähernde Jodzahl derselben auf die Gegenwart des letzteren hin. Die Gegenwart des Isocholesterins vom Schmelzpunkt 137 ist im vorliegenden Falle sehr wahrscheinlich. Gesättigte höhere Alkohole können nicht vorhanden sein, weil diese nach Herbigs Erfahrungen am Cerylalkohol in den sämtlichen Lösungsmitteln schwer löslich, während diese aus Wollfett sehr leicht löslich sind; ausserdem gibt die Jodzahl selbst den Hinweis auf die Abwesenheit erheblicher Mengen solcher Körper. Endlich lassen die Beziehungen, die aus der Jodzahl der verschiedenen Körpergruppen in der gemachten Untersuchung abgeleitet werden können, erneut erkennen, dass bei den Verseifungen die Zersetzungen so unerheblich sein müssen, dass zu den Fragen, wo die Anwendung der Verseifung unter Druck notwendig erscheint, sie unbedenklich verwendet werden kann.

---

[1]) Ueber die Bestimmung derselben siehe Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1897, 136.

[2]) Dinglers Journ. **302**, 17. Chem. Centralbl. 1896, **2**, 936; siehe auch Dinglers Journ. **297**, 135 u. 160.

Da die Fettsäuren des von Seifenfettsäuren freien Wollfettes eine so geringe Jodabsorption, also auch nur sehr geringen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren aufweisen, während die Jodzahl des mit Seifenfettsäuren belasteten Wollfettes höher liegen muss, so wird die Verwendung der Jodzahl zur analytischen Beurteilung der rohen technischen Wollfette besonders vorteilhaft sein für den Fall, dass es gelingt, auch für weitere Wollfette übereinstimmende Verhältnisse in der eingeschlagenen Richtung zu finden. Die Jodzahl würde dann einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Reinheit eines Wollfettes bezw. der An- oder Abwesenheit von Seifenfettsäuren liefern.

R. Henriques[1]) wendet sich gegen diese von Herbig erhaltenen Resultate, da sie den Ergebnissen seiner eigenen Untersuchungen widersprechen. Henriques wendet zunächst ein, dass Herbig bei der Bestimmung der Jodzahl des Cholesterins ohne irgend einen stichhaltigen Grund die Zeitdauer der Jodeinwirkung willkürlich nach einer gewissen Zeit (10 Stunden) unterbricht, nur weil dann eine der theoretischen ähnliche Zahl gefunden wird, während doch die Jodzahl das Maximum der überhaupt absorbierbaren Jodmenge angibt. Dieses Verfahren, sagt Henriques, wird erst recht bedenklich, wenn Herbig, wie er es gethan hat, bei Bestimmung der Jodzahl für gewisse Extrakte, die teils ganz, teils mehr als zur Hälfte aus Cholesterin bestehen sollen, ohne weiteres eine 16- bezw. 24stündige Reaktionsdauer wählt und aus der so gefundenen Jodzahl den Gehalt an Cholesterin berechnet unter Zugrundelegung der in obiger Weise für Cholesterin gefundenen Konstante 68,3 und der hieraus wieder berechneten Jodzahl 33,1 für den in den Extrakten vermuteten Cerotinsäurecholesterinäther. Betreffs der Bestimmung der Jodzahl der einzelnen Fraktionen des Wollfettes und der daraus gezogenen Schlüsse macht Henriques Herbig den Vorwurf, dass zwischen Versuch und Berechnung keine Uebereinstimmung sei.

Die Entgegnung auf diese Arbeit hat Herbig in einem Aufsatze: „Die Anwendung der quantitativen Reaktionen der Fettanalyse in der Untersuchung der Wollfette“ gegeben[2]). Der Auffassung Henriques', welche auch viele andere mit ihm teilen, dass die Hüblsche Jodzahlbestimmung kein glatt und einfach verlaufender Additionsprozess und die Jodzahl selbst nur eine empirisch gefundene Zahl sei, die das Maximum der überhaupt absorbierbaren Jodmenge angäbe, tritt Herbig auf Grund seiner Erfahrungen entgegen, verwahrt sich aber dagegen,

[1]) Chem. Revue 1896, 245. Chem. Centralbl. 1897, **1**, 267.
[2]) Dinglers Journ. **303**, 187. Chem. Centralbl. 1897, **1**, 621.

dass er aus der Jodzahl die Zusammensetzung des Wollfettes quantitativ hätte erschliessen wollen, dass vielmehr von ihm ausdrücklich hervorgehoben sei, er messe seinen Zahlen für die Beurteilung der rohen technischen Wollfette und der daraus hervorgegangenen Körper zunächst keine grundlegende Bedeutung bei, er habe aus der Jodabsorption der einzelnen Gruppen nur ein vorläufiges Bild von der Menge bestimmter ungesättigter Körper erlangen wollen. Betreffs der Einwirkungsdauer der Jodlösung erklärt Herbig, dass wenn nach 10stündiger Einwirkungsdauer der Jodlösung die theoretische Jodzahl des Cholesterins bei bestimmtem Jodüberschuss festgestellt sei, ein anderes Verfahren bei ähnlich konstituierten Körpern unverständlich sein würde. Willkür würde es sein, wollte man diese Erfahrungen nicht verwerten.

Die Substitutionsfrage, welche von verschiedenen Chemikern[1]) bei der Jodzahlbestimmung zur Erklärung abweichender Jodzahlen herangezogen wird, hält Herbig keineswegs für spruchreif.

Herbig geht dann weiters auf andere Punkte der Henriques-schen Kritik ein.

Die von Herbig gemachte Annahme, dass das nach der Verseifung am Rückflusskühler erhaltene Extrakt (E_1 bezeichnet) aus freiem Cholesterin und Fettsäurecholesterinester besteht, während nach der Verseifung dieses Extraktes E_1 unter Druck das dann erhaltene Extrakt (E_2 bezeichnet) nur aus Cholesterin oder anderen Alkoholen besteht, fand derselbe dadurch bestätigt, dass sowohl das rohe Extrakt E_2 wie auch die durch Umkrystallisieren daraus erhaltenen Alkohole beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge unter Druck keine nennenswerten Kalimengen beanspruchen.

Erwähnt sei noch hier, dass vor kurzer Zeit H. Bornträger ein Verfahren zur Analyse des Wollfettes mitgeteilt hat[2]), welches im

[1]) Henriques, Liebermann und Sachse, Gantter, Fahrion, Schweitzer und Lungwitz, Holde u. a.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie 1900, **39**, 505.

Zur Ermittelung des Gehaltes an Wasser und Schmutz trocknet man 1 g des Wollfettes bei 110° C. bis zum konstanten Gewichte, alsdann löst man das Fett in etwa 50 ccm heissem absolutem Alkohol auf, filtriert durch ein gewogenes Filter und trocknet nach dreimaligem Nachwaschen mit heissem Alkohol das Filter mit dem Schmutz bei 110° C.

Zur Bestimmung der festen Fettsäuren, Stearin-, Palmitin- und Margarinsäure engt man die gewonnene alkoholische Lösung auf ca. 50 ccm ein und lässt 24 Stunden in der Kälte stehen; es scheiden sich alle festen Fettsäuren aus, während Oleinsäure in Alkohol gelöst bleibt. Man giesst ab, wäscht mit kaltem Alkohol dreimal nach und trocknet die festen Fettsäuren bei 105° bis zum konstanten Gewichte.

wesentlichen auf eine Behandlung des Wollfettes mit Alkohol ohne vorhergehende Verseifung besteht.

Ein von Bornträger nach diesem Verfahren untersuchtes Wollfett ergab folgendes Resultat:

Wasser	3 %
Schmutz	1,5 „
Feste Fette: Stearin-, Palmitin- und Margarinsäure	33,2 „
Oleinsäure	62,3 „
	100,00.

Diese Beleganalyse zeigt gar keine Uebereinstimmung mit den bisher über das Wollfett gemachten Mitteilungen [1]).

*

Ulzer und Seidel sind der Ansicht, welcher sich Herbig vollinhaltlich anschliesst [2]), dass für die technische Analyse des Wollfettes die Bestimmungen der Säurezahl (nach v. Cochenhausen), der Gesamtsäurezahl (nach Ulzer und Seidel), der Jodzahl bezw. auch der Jodzahl der Fettsäuren [3]) (nach v. Hübl), der Reichert-Meisslschen Zahl [4]) und vielleicht auch die gewichtsanalytische Bestimmung des unverseifbaren Anteiles (nach Herbig [5]) massgebend sind.

Das Wollfett steht im allgemeinen in seinen Eigenschaften den Wachsen ziemlich nahe [6]), es bildet ein braungelbes bis schmutzig-

---

Die Differenz, von Wasser, Schmutz, den festen Fettsäuren und 100,0 ergibt die Oleinsäure, die man auch direkt durch Verdunsten des Alkohols und Trocknen bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte bestimmen kann.

[1]) In ähnlichem Sinne äusserte sich hierüber W. Fahrion (Chem.-Ztg 1900, 978) worauf Bornträger (Chem.-Ztg. 1900, 1070) mitteilt: dass es ihm nur auf eine rasche Scheidung der festen und flüssigen Bestandteile des Fettes ankam, wobei ihm ganz gleichgiltig gewesen, wo in diesem Falle die Cholesterine geblieben. Er versuchte festzustellen, ob man durch Auspressen des Wollfettes oder durch Scheidung mit Alkohol dieselben Resultate erzielt, da dieser Punkt für viele Fabrikanten der Hauptpunkt ist. Fahrion weist hingegen auf die durch die unberechtigte Benennung des alkoholunlöslich und löslichen Anteiles erweckten falschen Vorstellungen hin.

[2]) Dinglers Journ. **302**, 23.

[3]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 1897, 148.

[4]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 1897, 136.

[5]) Dinglers Journ. **297**, 135 u. 160; **301**, 114.

[6]) Da das Wollfett Substanzen enthält, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Wachsarten besitzen, ja sogar nach J. Lewkowitsch zu denselben gerechnet werden muss, schlägt derselbe vor, dasselbe als „Wollwachs" zu bezeichnen.

braunes Fett von Bockgeruch und kann durch geeignete Agentien hellgelb und fast geruchlos erhalten werden; es ist mit Wasser in beliebigen Verhältnissen mischbar und ist der hohe Gehalt an unverseifbaren Alkoholen ein charakteristisches Erkennungsmittel für dasselbe.

Die Hauptbestandteile des Wollfettes bilden freie Fettsäuren, Ester von Fettsäuren und höheren einwertigen Alkoholen und unverseifbare Stoffe.

Von den physikalischen und chemischen Konstanten seien hier angeführt [1]):

Spezifisches Gewicht	0,970
Schmelzpunkt	39—42°
Verseifungszahl	82—130
Jodzahl des Fettes	17—27
Jodzahl der Fettsäuren	17
Hehnersche Zahl	60
Schmelzpunkt der Fettsäuren	41,8°
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	40,0°

Die Analyse einer unter dem Namen „Yorkshire grease" landesüblichen Marke von Wollfett zeigte nach Lewkowitsch [2]) folgende Zusammensetzung:

Flüchtige Fettsäuren	1,28 %
Unlösliche freie Fettsäuren	20,22 „
Gebundene Fettsäuren	48,47 „
Alkohole	36,47 „

Das Lanolin, gereinigtes Wollfett, neutrales Wollfett, Lanolinum anhydricum Liebreich, Adeps lanae etc. [3]), ist zum Unterschiede vom rohen Wollfett frei von Seifen, freien Fettsäuren und Asche. Es stellt eine weisse oder lichtgelbe, durchscheinende Masse von salbenartiger Konsistenz vor; seine Reaktion ist neutral, in Chloroform, Aether, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aceton ist es leicht löslich, in

[1]) D. Holde, Die Untersuchung der Schmermittel. 1897, 156. Die Eigenschaften des Wollfettes, welche zu verschiedenen Patenten für die Verwertung desselben Anlass gegeben, werden am entsprechenden Orte behandelt.

[2]) Benedikt u. Lewkowitsch, Chem. Analysis of Oils, Fats and Waxes.

[3]) Die Handelsmarke „Alapurin" ist ebenfalls ein von der Norddeutschen Wollkämmerei nach einem besonderen Verfahren hergestelltes reines Wollfett, dessen Vorzüge gegenüber den anderen Handelsmarken Beckurts (Apoth.-Ztg. 2, 543) und Aufrecht (Pharm. Ztg. 1896, 395) besprechen. Dasselbe besteht (nach Chem. Ind. 1897, 91) fast ausschliesslich aus den Estern des Cholesterins, Isocholesterins und Cerylalkohols und ist frei von Säuren und Alkalien; es vermag das dreifache seines Volumens an Wasser aufzunehmen.

Alkohol weniger leicht löslich und in Wasser ist es unlöslich, jedoch nimmt es vom letzteren über 100 % durch Verkneten auf, ohne seine Salbenkonsistenz zu verlieren [1]).

Wie seine Muttersubstanz ist auch das Lanolin kein Fett im chemischen Sinne, sondern ein Gemisch von verschiedenen Fettsäureäthern höherer Alkohole.

Das Lanolin besitzt noch dadurch bemerkenswerte Eigenschaften, dass es nicht so leicht ranzig wird und dass es absolut keinen Nährboden für irgendwelche parasitäre Mikroorganismen bildet.

Die physikalischen und chemischen Konstanten des gereinigten Wollfettes sind nach Untersuchungen von Schädler, Benedikt, Lewkowitsch, Stöckhardt, Ulzer etc. folgende:

Spezifisches Gewicht	0,973
Schmelzpunkt	36—42,5 °
Schmelzpunkt der Fettsäuren	41,8 °
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	40,0 °
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren	327,5
Schmelzpunkt der Alkohole	33,5 °
Erstarrungspunkt der Alkohole	28,0 °
Verseifungszahl	98,3—102,4
Jodzahl	10,6—28,9
Jodzahl der Fettsäuren	17
Acetylzahl	108,7—122,5

Benedikt fand bei der Analyse einer Probe von Adeps lanae:

Wasser	9,91 %
Asche	0,017 %
Freie Fettsäuren (auf Oelsäure berechnet)	0,27 %

Das für kosmetische und medizinische Zwecke anzuwendende Lanolin [2]) muss frei sein von Spuren Chlor, Metallen, Glycerin oder Triglyceriden, Seifen und Salzen. Es darf weder einen unangenehmen Geruch zeigen, noch mechanische oder färbende Verunreinigungen besitzen. Für medizinische Zwecke verwendetes Lanolin muss beim Ausschmelzen mit 5 Teilen Wasser im Dampfbade nach einer halben Stunde

[1]) Dieterich (Helfenberger Annalen 1889) hat die Wasseraufnahmefähigkeit des Lanolins bestimmt. Studien in ähnlicher Richtung hat auch Kupffender (Seifenfabrikant 1895, 117) angestellt. Die Wasseraufnahmefähigkeit des Lanolins soll sich, durch Zusatz von 20 % Vaseline, nach Kupffender um 10 % erhöhen.

[2]) Chem. Ind. 1894, 149.

vollkommen schaumfrei erscheinen, und dabei ein bei 38 bis 40° C. schmelzendes hellgelbes Fett liefern, während das Schmelzwasser klar sein muss und beim Verdunsten nicht über 0,102 % Rückstand hinterlassen darf. Beim Ueberschichten von 5 ccm Schwefelsäure mit einer Lösung von 0,05 g Lanolin in 5 ccm Chloroform muss an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine lebhafte braunrote Färbung entstehen[1]). Das aus dem Lanolin ausgeschmolzene Fett soll beim Lösen von Chloroform, Aether etc. keinen Rückstand hinterlassen.

Der Nachweis und die Bestimmung des Chlors im Adeps lanae der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei gab Anlass zu einer Polemik zwischen mehreren Chemikern[2]). Schliesslich erwies sich, dass das Adeps lanae höchstens als Spuren von Chlor enthaltend angesehen werden kann und hiemit wurde seine Ebenbürtigkeit gegenüber dem Lanolin-Liebreich festgestellt[3]).

F. Kleinschmidt[4]) hat folgende drei Handelssorten untersucht:

1. Agnine der Firma Th. Metcalf & Cie. in Boston,
2. Lanolinum purissimum Liebreich und
3. Lanolin Liebreich

beide aus der Fabrik von Jaffé & Darmstädter in Berlin.

Die freien Fettsäuren bestimmte derselbe, indem er eine Probe von 5 g mit Benzin, dann mit Alkohol unter Erwärmen im Sandbade behandelte und die Lösung mit $^1/_5$-Normal-Natronlauge titrierte; berechnet wurde auf Stearinsäure.

Die flüchtigen Fettsäuren wurden nach dem Reichertschen Verfahren bestimmt.

Zur Bestimmung von Cholesterin und Isocholesterin wurden 5 g der betreffenden Probe mit alkoholischer Kalilauge verseift, mit Wasser verdünnt und eingedampft. Dann wurde etwas Sand und einige Krystalle Natriumbicarbonat zugesetzt, weiter eingedampft, bei 100° getrocknet und der gepulverte Rückstand mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde verdampft und bei 100° getrocknet.

Die unlöslichen Fettsäuren wurden aus dem Destillationsrück-

---

[1]) G. Vulpius, Archiv. Pharm. [3] **24**, 292.

[2]) Liebreich, Pharm. Ztg. **39**, 262. Arnold, ibid. 299, wendet das Verfahren von Benedikt und Zikes (Chem. Ztg. 1894, 640) an. Lohmann ibid. 325. Helbing u. Passmore ibid. 390. Liebreich (mitteilend Analysen von Bein, Friedheim und Virchow) ibid. 408.

[3]) Beckurts, Apoth.-Ztg. 1894, 470. Holde u. Ruhemann, Mittlgn. techn. Vers.-A. 1895, 173. Chem. Centralbl. 1895, **2**, 629.

[4]) Pharm. Rundsch. 1887, 150. Wagners Jahresb. 1887 1202.

stand der flüchtigen Fettsäuren bestimmt; der Rückstand wurde bei 100° getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind:

	Agnine	Lanolin puriss.	Lanolin
Spezifisches Gewicht	0,94	0,85	0,86
Wasser	0	19,26	23,74
Freie Fettsäuren bezogen auf Stearinsäure	22,12	7,752	1,254
Mineralische Bestandteile	0,08	0,17	Spuren
Aetherrückstand: feste Alkohole	73,46	41,9	53,7
Flüchtige Fettsäuren bezogen auf Capronsäure	0,44	1,6	1,48
Nicht flüchtige, unlösliche Fettsäuren (bestimmt aus dem Destillrückstand der flüchtigen)	27,6	36,12	23,7

Neutrale Wollfette der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei enthalten nach der Analyse von J. Paessler:

Wasser ca.	0,10 %
Asche	0,03 „
Nichtfett	0,61 „
Leichtverseifbares Fett	38,80 „
Schwerverseifbares Fett	4,06 „
Unverseifbares Fett	56,40 „
	100,00 %

Säurezahl	2,8
Verseifungszahl	81,4
Jodzahl	30,9
Schmelzpunkt bei ca.	40° C.

stellen also die säurefreien Bestandteile des Wollfettes dar.

Ueber die Zusammensetzung von Handelsprodukten haben auch v. Cochenhausen[1]) und Herbig[2]) mehrere Angaben gemacht, welche v. Cochenhausen[3]) in einer Tabelle zusammenstellt, die wir hier teilweise wiedergeben.

---

[1]) Dinglers Journ. **292**, 91 u. 112.
[2]) Dinglers Journ. **292**, 44 u. 66.
[3]) Dinglers Journ. **298**, 138.

	Schmelzpunkt	Säurezahl = 1000 Tl. Fett in Alkohol gelöst brauchen bei gewöhnlicher Temperatur KOH	Verseifungszahl: 1000 Tl. Fett brauchen für die leicht verseifbaren Ester (Säurezahl abgezogen) KOH	Verseifungszahl: 1000 Tl. Fett brauchen für die schwer verseifbaren Ester KOH	Bestimmung der unverseifbaren Stoffe, d. h. der Alkohole und schwer verseifbaren Ester in Prozenten nach Herbig[1])	Analytiker
Adeps lanae I	43°	0,67	82,90	—	61,17	v. Cochenhausen
Adeps lanae II	38°	0,88	80,82	1.13	61,72	„
Lanolin anhydr.	42°	1,81	79,81	8,35	61,06	„
Wollfett I[2]) nach D.R.P. Nr. 38444	42°	1,96	86,33	4.18	58,25	„
Wollfett II nach D.R.P. Nr. 38444	52°	3,74	98,27	—	46,81	„
Wollfett III nach D.R.P. Nr. 38444	57°	10,32	102,77	7,73	36,93	„
	Asche					
Wollschweiss aus Neuseeland W.	1,06	14,30	94,21	2,69	44,10	Herbig
Wollschweiss aus Australien W.	0,91	15,53	87,60	9,57	44,78	„
Wollschweiss aus Südamerika W.	1,88	13,22	78,28	7,63	44,73	„
Wollschweiss aus Russland W.	5,27	13,83	66,17	16,44	—	„
Handelswollfett I	—	49,47	74,53	—	33,49	„
Handelswollfett II	—	39,31	77,59	—	34,86	„

[1]) Dinglers Journ. **298**, 138.

[2]) Wollfett I, II u. III von v. Cochenhausen im Laboratorium selbst dargestellt nach D.R.P. Nr. 38444. Durch Fällen von Wollwaschwasser mit Chlorcalciumlösung und Extrahieren des Niederschlages mit Aceton. Die Acetonlösung wurde in drei Fraktionen geteilt. Fraktion I betrug 70% der gewonnenen Fettmenge, II 20% und III 10%. Die erste enthielt die am leichtesten, die dritte die am schwersten löslichen Anteile.

Ein Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte zeigt eine wesentliche Verschiedenheit aller untersuchten Körper; namentlich erkennt man, dass bei der Darstellung von Adeps lanae und Lanolinum anhydricum wesentliche Bestandteile des Wollfettes abgeschieden werden.

Bei der Gewinnung von Adeps lanae scheint ein Teil der leicht verseifbaren und fast alle schwer verseifbaren Ester entfernt worden zu sein, wodurch eine starke Vermehrung der freien Alkohole (Cholesterin und Isocholesterin) eingetreten ist, während bei der Darstellung von Lanolinum anhydricum ein Teil der leicht verseifbaren Ester und wenig schwer verseifbare Ester beseitigt wurden [1]).

Das Einleiten von Wasserdampf in über Wasser geschmolzenes Fett gibt nach J. Lifschütz [2]) ein vorzügliches Erkennungsmittel, ob man es mit einem gereinigten Wollfette zu thun hat. Während nämlich hiebei ein gut gereinigtes Fett sich klar und scharf, ohne jede trübe Zwischenschicht abscheidet, bildet sich bei einem schlecht gereinigten oder zum Teil zersetzten Wollfett unterhalb der Fettschicht unter Aufnahme eines grossen Teiles des Fettes eine weisse, milchige Emulsion, welche nach langem Stehen sich nicht klärt. Handelt es sich um Untersuchung von wasserhaltigem, gereinigtem Wollfett, so kann das Einleiten von Wasserdampf unterbleiben; es genügt vielmehr, die Probe ½ Stunde lang über Wasser auf dem Wasserbade zu schmelzen.

Auf unreine bezw. zersetzte Wollfettpräparate kann nach Lifschütz auch mittels Eisessig geprüft werden. 0,5 g solcher unreinen oder zersetzten Präparate gibt mit 5 ccm Eisessig gekocht und nach dem Erkalten filtriert und mit konzentrierter Schwefelsäure (4 bis 5 Tropfen) angesäuert eine grüne Färbung.

Als Identitätsreaktion des Wollfettes (Lanolins) ist die bald in Grün und Blau übergehende Rosafärbung angegeben worden, welche seine Lösung in Essigsäureanhydrid durch Schwefelsäure erfährt.

Um die Anwendung des Essigsäureanhydrids, wie auch die Anstellung der gewöhnlichen Cholesterinreaktion, welche eine vorherige Verseifung erfordert, zu umgehen, hat G. Vulpius folgende Reaktion

---

[1]) Nach Kupffender (Pharm. Ztg. 1895) zeigen Adeps lanae und Lanolin sowohl in chemischer und in physikalischer Beziehung ein ähnliches Verhalten.

[2]) Pharm. Ztg. **43**, 230. Chem. Centralbl. 1898, **1**, 1002. Ueber die Untersuchung des Lanolins auf seine Reinheit siehe auch Astolf, Bollet, Chem. pharm. 1894; Allg. österr. Chem. u. Techn. Ztg. 1894 im Beiblatte „Die Oel- und Fettindustrie“ Nr. 15.

empfohlen [1]): Man löst wenige Centigramm Lanolin in 5 ccm Chloroform und schichtet diese Lösung vorsichtig in einem Reagiercylinder über ein gleiches Volumen konzentrierte Schwefelsäure, es entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine feurig braunrote, an die Farbe des Broms erinnernde Schicht, deren Färbung nach 24 Stunden am stärksten geworden ist, während sich rings um die gefärbte Schicht an der Glaswand einzelne rötlichbraune, feste Partikelchen absetzen und das zunächst über der dunklen Schicht befindliche Chloroform zeigt einen violetten Schimmer. Andere Fette, Vulpius nennt dieselben, geben unter denselben Umständen mehr oder weniger ähnliche Farbenreaktionen.

Um fremde Fette im Wollfett nachzuweisen [2]), hat man die Verseifungszahl desselben zu ermitteln.

Nach Kremel [3]) ist dieser Nachweis kein zuverlässiger und soll, wenn neben Glycerinfett ein Kohlenwasserstoff (Vaseline) im Untersuchungsobjekte zugegen, die Verseifungsmethode ganz wertlose Zahlen geben.

Zum Nachweis von Glyceriden im Wollfett ist mehrfach die quantitative Bestimmung des Glycerins herangezogen worden [4]).

Man benützte hiezu die Oxydationsmethode von Benedikt und Zsigmondy [5]), modifiziert von Herbig [6]), indem man, voraussichtlich nach vorangegangener Verseifung, Abscheidung und Trennung der Fettsäuren, in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydierte und aus der entstandenen Oxalsäuremenge den Glyceringehalt berechnete.

E. v. Cochenhausen [7]) zeigte, dass dieses Verfahren unzulässig sei, weil Wollfett von seiner Fabrikation her häufig kleine Reste Aceton enthalten kann und weil dieses unter den Versuchsbedingungen — ebenso wie Glycerin — Oxalsäure als

---

[1]) Archiv d. Pharm. **224**, 298. Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, 256.

[2]) Dinglers Journ. **294**, 46.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1893, 363.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1900, 67.

[5]) Chemiker-Zeitung 1885, 975. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette. 1897, 182.

[6]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1890. Herbig hat das Verfahren wesentlich vereinfacht, indem er einen geringen Ueberschuss von Permanganat anwendet und mit H_2O_2 reduziert. Siehe auch C. Mangold, Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 400 und Zeitschr. f. anal. Chemie 1892, 718.

[7]) Journ. f. prakt. Chemie **58** (1898), 451. Chem. Centralbl. 1899, **1**, 253. Siehe auch L. Grünhut, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1899, 38.

Oxydationsprodukt liefert. Daneben entsteht wohl noch Kohlendioxyd [1]).

Um in einem Gemisch von Wollfett und Mineralöl letzteres von den höheren Alkoholen des Wollfettes zu trennen, wird das Verfahren der Auskochung mit Essigsäureanhydrid benützt. Bei Untersuchung eines dünnsalbigen Gemisches von Wollfett und Mineralöl nach diesem Verfahren, welche von der Abteilung für Oelprüfung der königlich technischen Versuchsanstalten zu Berlin vorgenommen wurde, zeigte sich, dass die verschiedenen Mineralschmieröle in Essigsäureanhydrid bei Zimmerwärme zu etwa 1,5 bis 5 % löslich sind, während bei diesem Verfahren Unlöslichkeit der Mineralöle in Essigsäureanhydrid vorausgesetzt ist. Die genannte Abteilung behält sich vor, diese Fehlerquelle weiter zu studieren [2]).

Den Nachweis von Wollschweissfett in Talg und anderen Fetten, welchen dasselbe bis zu 30 % beigemischt wird, basiert Leop. Mayer[3]) hauptsächlich auf die Erkennung des Cholesterins. Die zu untersuchende Substanz wird verseift, die Seife mit Aether ausgeschüttelt und der erhaltene Verdunstungsrückstand auf irgend eine Cholesterinreaktion geprüft.

Scheidet man aus der erhaltenen Seifelösung die Fettsäuren mit Schwefelsäure ab, so nehmen dieselben bei Gegenwart von Wollschweissfett schon nach wenigen Tagen eine gelbe Färbung und den ihm charakteristischen Geruch an. Die Gegenwart destillierten, fast ausschliesslich aus freien Fettsäuren bestehenden Wollschweissfettes erhöht natürlich die Acidität des Untersuchungsobjektes entsprechend.

Bekanntlich werden im Handel natürliche oder künstliche Degras mit billigen Fetten wie Thran, Talg, Wollfett, Vaseline etc. ver-

---

[1]) Die Oxydation des Acetons erfolgt unter diesen Verhältnissen also durchaus abweichend von der von Popoff aufgestellten und von Wagner und Hercz u. a. erweiterten Regel. Bei Anwendung genügender Menge Oxydationsmittel verläuft die Reaktion wesentlich im Sinne der Gleichung:

$$3\,CH_3COCH_3 + 21.O = 3\,\begin{vmatrix} COOH \\ COOH \end{vmatrix}.2H_2O + 3CO_2,$$

bei Zufuhr von weniger Sauerstoff vollzieht sich der Vorgang etwa folgendermassen: $3\,CH_3COCH_3 + 14.O = 2\,\begin{vmatrix} COOH \\ COOH \end{vmatrix}.2H_2O + 2CH_3COOH + CO_2.$

Siehe auch Donath und Ditz: „Zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung". Journ. f. prakt. Chemie **60** (1900), 566.

[2]) Chem. Revue 1900, 76.

[3]) Dinglers Journ. **247**, 305. Zeitschr. f. anal. Chemie 1884, 99.

mischt; um in diesem Gemisch das Wollfett zu bestimmen geht man folgendermassen vor[1]): Die Aetherlösung der Fettsäuren aus 5—6 g Degras wird in einem gewogenen Kolben abgetrieben, der Rückstand mit der anderthalbfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, das gewaschene Fett getrocknet und in der 15fachen Menge kochenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheidet sich Essigsäure-Cholesterinester in Krystallen aus. Derselbe wird noch aus der 15fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, in Aether gelöst, der Aether abdestilliert, und der Rückstand gewogen. Wollfett liefert im Mittel aus unter sich allerdings sehr stark differierenden Zahlen (9,59 bis 18,71 %) 14,05 % Cholesterinester. Multipliziert man das Gewicht des rohen Cholesterinesters mit 14,05, so erhält man in ganz roher Annäherung den Wollfettgehalt. Ein Gehalt an Wollfett ist überdies nach Simand an der glänzenden Oberfläche des erstarrten Fettes, oder wenn dieses nicht erstarrt, an der glänzenden, nicht krystallinischen Oberfläche, der nach dem Verseifen abgeschiedenen Fettsäuren kenntlich. Auch tritt, namentlich beim Reiben auf der Handfläche, der charakteristische Geruch des Wollfettes hervor.

*

Destilliertes Wollfett. Das durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf aus Wollfett erhaltene destillierte Wollfett[2]) besteht hauptsächlich aus freien Fettsäuren, enthält jedoch ausserdem noch Cholesterine, Cholesterinäther und Kohlenwasserstoffe.

Nach Guetta[3]) enthalten die Destillationsprodukte des Wollfettes Octyl- oder Caprylalkohol. Da dieses besondere Verhalten des Wollfettes, beim Destillieren Octylalkohol zu liefern, benützt werden könnte, um Verfälschungen anderer Fette damit nachzuweisen, so stellte Hannau[4]) genaue Untersuchungen über diesen Gegenstand an, konnte aber unter den Destillationsprodukten des Wollfettes keinen ähnlichen Alkohol finden.

Nach Lewkowitsch[5]) werden bei der Destillation hauptsächlich die Ester in freie Säuren und Kohlenwasserstoffe gespalten. Hurst fand in 3 Proben (vom spez. Gew. bei 15,5° C. 0,90144—0,9133) den Gehalt an freien Fettsäuren (auf Stearinsäure berechnet): 72,13—88,6 %.

Das destillierte Wollfett bildet eine weissgelbliche bis braungelb-

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1897, 313.
[2]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1897, 622.
[3]) Staz. sperim. agrar. ital. **19**, 648 (Ausz.).
[4]) Chem. Zeitung, Rep. 1892, 2.
[5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 90.

liche Masse, die bei ungefähr 42° C. schmilzt und bei 40° C. wieder erstarrt [1]).

Das destillierte Wollfett kann durch Abkühlen und Krystallisieren in einen flüssigen und festen Anteil getrennt werden. Der feste, dem „Stearin" ähnliche Anteil des destillierten Wollfettes zeigt starke Cholesterinreaktion und besitzt eine hohe Jodzahl.

v. Hübl fand für ein destilliertes Wollfett die folgenden physikalischen und chemischen Konstanten:

Schmelzpunkt	42,1°
Schmelzpunkt der Fettsäuren	41,8°
Erstarrungspunkt	40,0°
Erstarrungspunkt der Fettsäuren . . .	40,0°
Verseifungszahl	169,8
Jodzahl	36,0

Die Untersuchung des destillierten Wollfettes, des „Wollöles" und des „Wollstearines", hat sich auf die Bestimmung der freien Fettsäuren, der Ester und des aus den Kohlenwasserstoffen und Cholesterinen bestehenden, unverseifbaren Rückstandes zu erstrecken.

Ueber das Verhältnis des Gehaltes an freien Fettsäuren und Estern gibt die Säurezahl und die Verseifungszahl resp. die Aetherzahl Aufschluss.

Ueber die Untersuchung der Wollpeche — der Rückstände bei der Destillation des Wollfettes — war bis vor kurzem wenig bekannt [2]).

Holde war es, der sich der mühevollen Arbeit unterzogen, „die bei der Destillation der flüssigen Bitumina und der Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände" einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Eine ausführlichere Darstellung der Versuchsergebnisse — die zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind [3]) — ist für die „Mitteilungen aus den königlich technischen Versuchsanstalten" in Aussicht genommen.

Vorläufige Mitteilungen teilt Holde in der Chemischen Revue 1900, 2 (der experimentelle Teil wurde gemeinschaftlich mit Mar-

---

[1]) Deite, Handbuch der Seifenfabrikation 1887, 94.

[2]) Siehe Appelt-Behrend, Kommentar zum Deutschen Zolltarif 1897, 721. Wittenberg.

[3]) Inzwischen ist ein ausführlicher amtlicher Bericht über diesen Gegenstand in den Mitteilungen aus den kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin 1900, **18**, 147 erschienen. Siehe auch einen Auszug dieses Berichtes in Ber. d. chem. Ges. **23**, 1900, 3171: Quantitative Reaktionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlenteerpeche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation von D. Holde und J. Marcusson.

cusson durchgeführt) mit, und entnehmen wir aus denselben dasjenige, was sich auf die Untersuchung des Wollpeches bezieht.

Zur Bestimmung der Säure- und Esterzahl im Wollpech fällte Holde, in Anlehnung an sein Verfahren zum Pechnachweis in Schmierölen, die neutralen Pechteile durch Alkohol in ätherischer Lösung und benützte den alkoholisch-ätherischen Auszug zur Ermittelung der Säure-, Ester- bezw. Verseifungszahl.

Zu den Titrationen der naturgemäss sehr dunklen Lösungen wurde bei der Ermittelung der Esterzahl gewöhnlich Alkaliblau [1]) mit sehr gutem Erfolg benützt.

Die untersuchten Wollpeche hatten, abgesehen von den stark abdestillierten Wollpechen, welche die Säurezahl 0,5 bis 2 und Esterzahl bis 2,4 zeigten, höher liegende Säure- und Verseifungszahlen [2]).

Eine bemerkenswerte Thatsache ereignete sich gelegentlich der Vornahme eines Destillationsversuches von Wollpech. Bei einem garantiert reinen Wollpech der Firma J. Holden in Croix wurde der, sonst nur bei den von der Fettdestillation herrührenden Pechen sich entwickelnde Acroleïngeruch wahrgenommen, obwohl Wollfett, wie an anderem Orte bemerkt wurde, kein Glycerin enthalten soll.

Die Asche der Fettpeche, somit auch die der Wollpeche, enthielt nach Holdes bisherigen Ermittelungen neben Eisen stets Kupfer, herrührend von den kupfernen Destillationsgefässen; auch enthalten dieselben voraussichtlich noch charakteristische Mengen von Seifen der Schwermetalle (Eisen und Kupfer). Hierüber sollen weitere Versuche Aufschluss geben.

Bezüglich der äusseren Erscheinungen der durch weitere Destillation erhaltenen Destillate des Wollpeches teilt Holde mit, dass dabei aus demselben schön fluorescierende, schnell erstarrende, also paraffinreiche Produkte in grösseren Mengen durch Crackdestillation gewonnen wurden [3]).

Das letzte Drittel der Destillate zeigte in der Regel auch nicht mehr den früher erwähnten Acroleïngeruch, sondern nur noch den Geruch der Crackdestillate aus Mineralschmierölen. Die Versuche zeigten, dass die ersten Drittel Destillate von eingesandten Wollpechen bis 10 % freie Fettsäuren enthielten. Mit dem weiteren Verlauf der Destillation nahm der Fettsäuregehalt erheblich ab, so dass das letzte

---

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1897, 8; De Negri e Fabris, Gli Olii-Roma 1893.

[2]) Die Säurezahlen der weichen und halbfesten Fettpeche betrugen 9,2 bis 22,5, die Verseifungszahlen 11,5 bis 34.

[3]) Analoge Resultate erhielten Donath und Strasser bei der Destillation von Stearinpech. Chemiker-Zeitung 1893, 1788.

Drittel der Destillate, das in der Regel schon vaseline- bis butterähnliche Beschaffenheit zeigte, bei der qualitativen Verseifungsprobe als reines Kohlenwasserstoffprodukt sich erwies.

Die Destillate aus dem von Holde selbst hergestellten, stark abdestillierten Wollpech enthielten naturgemäss auch in ihren ersten Teilen nur geringfügige Mengen freier Säure (Säurezahl 0,8).

Das spezifische Gewicht der Destillate des Wollpeches liegt weit unter Eins.

Was die chemische Zusammensetzung der Destillate betrifft, wäre noch hinzuzufügen, dass bei der Untersuchung (die von Stange unternommen wurde) sich ergeben hat, dass die letzten Destillate des Wollpechs bis gegen 18 % schönes Hartparaffin (Schmelzpunkt nach Pohl 54° C.) und reines Mineralöl enthielten [1]).

Die von Holde vorgenommene Elementaranalyse der öligen Teile des Wollpechdestillates wies darauf hin, dass entsprechend dem Crackdestillationsursprung ungesättigte Kohlenwasserstoffe in reichlicher Menge zugegen waren. Das den Erwartungen von Holde und Marcusson entsprechende Fehlen einer Esterzahl in den Destillaten zeigte, dass in die Destillate keine unzersetzten Ester aus den Fettpechen übergegangen waren, dass die Destillate mithin nur Gemische von Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen bezw. fast ausschliesslich letztere enthielten.

Das Verhalten sämtlicher aus den Fettpechen erhaltenen Destillate gegen Essigsäureanhydrid entsprach der vorstehend gekennzeichneten chemischen Natur der Destillate.

Beim 2stündigen Kochen mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid trat völlige Lösung, beim Abkühlen der Lösungen auf Zimmerwärme fast völlige Abscheidung (gegen 90 %) der ursprünglichen Oel- bezw. Paraffinmasse ein.

Da sich Crackdestillate aus reinen Mineralölpechen, also reine Kohlenwasserstofföle, in gleicher Weise gegen Essigsäureanhydrid verhalten, war nicht anzunehmen, dass aus dem Wollpech noch merkliche Mengen höherer Alkohole in das Destillat mit übergingen.

V. Verwertung des rohen und gereinigten Wollfettes.

Bevor wir die Verwertung des Wollfettes, wie auch einiges über die bei der Herstellung dieses Produktes gewonnenen Rückstände besprechen, seien einige statistische Daten über die Weltwollproduktion

[1]) In diesem Befunde liegt nach Holde zugleich eine Anregung, die verhältnismässig geringwertigen Peche eventuell auch auf das wertvolle Kerzenparaffin und die hiebei resultierenden Abfallprodukte zu verarbeiten.

geliefert[1]), woraus der hervorragend ökonomische Wert der bei der Wäsche der Wolle abfallenden Produkte gekennzeichnet sein soll[2]).

Nach einer genauen Berechnung wird die Produktion der ganzen Erde in roher Wolle im Jahre 1899 sich auf 1 038 000 Tonnen beziffern.

Frankreich produzierte in diesem Jahre (1899) 43 000 Tonnen Wolle, die übrigen europäischen Länder 224 000 Tonnen, Türkei, Algerien und Tunis 84 000 Tonnen, Kapkolonie 30 000 Tonnen, La Plata und Uruguay 206 000 Tonnen, Australien und Neu-Seeland 280 000 Tonnen[3]).

*

Der in den Pressen bei der Gewinnung des Wollfettes verbleibende Rückstand wird entweder durch Behandlung mit fettlösenden Agentien zur Gewinnung des darin verbliebenen Wollfettes extrahiert oder zur Leuchtgasfabrikation verwendet. Der Pressrückstand enthält z. B. (nach Herbig)[4]):

Wasser	10,66 %
Fett	34,74 „
Sonstige organische Stoffe . .	22,37 „
Sand und Schmutz	30,32 „
Lösliche Kieselsäure	0,08 „
Schwefelsäure	0,28 „
Phosphorsäure	0,09 „
Eisenoxyd und Thonerde . .	0,90 „
Kalk	0,25 „
Magnesia	0,10 „
Alkalien	0,12 „

[1]) Zeitschr. für die ges. Textil-Industrie 1900/1901, 4, 175.

[2]) Der Preis des Wollfettes ist in den letzten Jahren grossen Schwankungen unterworfen gewesen. Einmal war das Wollfett fast das billigste Fett im Handel und zu 9 Mk. per 100 kg kaum unterzubringen, während es heute trotz einer weit grösseren Produktion auf eine Preishöhe von 25—30 Mk. und noch mehr gestiegen ist. (Siehe: F. Wallenstein, Chem. Revue 1901, 3.)

[3]) Hier sei auch erwähnt, dass die Hälfte aller Wollen, die in der Welt gebraucht werden, aus der Republik Argentinien und den englischen Kolonieen in Australien stammt.

[4]) W. Herbig, Die Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien, Zeitschr. für die ges. Textil-Industrie 1899/1900, 3, 195, auch als selbständige Schrift im Verlage L. A. Klepzig, Leipzig-Gohlis herausgegeben. Herbig nahm gelegentlich der Besprechung der Verfahren zur Verarbeitung des Wollfettes resp. der Wollwaschwässer, eine Klassifikation der diesbezüglichen patentierten Verfahren vor und kann auf diese interessante und systematische Gruppierung — aus den eingangs erwähnten Gründen — hier nur verwiesen werden.

Das Produkt liefert ungefähr dieselbe Gasmenge wie gute Gaskohle, doch ist die Verwendung für diesen Zweck eine unökonomische, da dabei 17 % des Gesamtfettgehaltes verloren gegeben werden.

Bei dem früher angegebenen Verfahren von E. Neumann[1]), wonach die Abwässer der Wollwäschereien mit Kalkmilch und Magnesium- oder Eisensulfat versetzt werden, können die Rückstände eine verschiedene Verwertung[2]) finden. Das durch die Fällungsmittel entstehende Calciumsulfat und Magnesiumhydroxyd reisst die Verunreinigungen der Fettwässer rasch nieder und wird darauf die Masse schleunigst durch Filterpressen gedrückt; das auslaufende Wasser ist völlig klar. Um den fettigen Kalk-Magnesianiederschlag weiter zu verarbeiten, kocht man diese gewonnenen Presskuchen mit Alkalilaugen bei Gegenwart von überhitztem Dampf; es entsteht dadurch eine hellgelbe Seife, welche wieder zum Waschen oder Walken dient; die dann resultierenden Rückstände werden weiter destilliert und die Destillate rektifiziert; dieselben liefern hiebei helle Oele, die als Schmiermittel verwendet werden können, und ein weisses Wachs, welches für die Kerzenfabrikation benützt werden kann.

C. Lortzing will den durch Fällen der Abwässer aus Wollwäschereien mit Eisenvitriol und Kalk erhaltenen Wollfettschlammkuchen zur Herstellung von künstlichem Asphalt verwerten. Zur Herstellung von Asphaltmastix[3]) wird der Schlammkuchen getrocknet und zerkleinert und dem so erhaltenen Pulver ein bis zu 200 ° C. geschmolzen gehaltenes Wollfett, eingedampfter Teer oder bituminöses Harz zugesetzt.

Zur Herstellung von Asphalt comprimé[4]) wird das auf obige Weise erhaltene Pulver mit pulverisiertem kohlensauren Kalk zusammengebracht und innig gemischt. Dieses Gemisch erwärmt man dann in Gefässen oder auf Darren, die mit Dampf geheizt sind, und stampft es auf seinem Bestimmungsort mit erwärmten eisernen Werkzeugen fest.

---

[1]) D.R.P. Nr. 11112.

[2]) Chemiker-Zeitung 1880, 730. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1880, 342.

[3]) D.R.P. Nr. 24712 vom 5. April 1883. Chem. Ind. 1883, 353.

[4]) D.R.P. Nr. 30318 vom 12. Februar 1884, Wagners Jahresb. 1885, 1140. Lortzing macht in diesem Patente auch weitere Angaben zur Herstellung von Asphaltmastix. Die getrockneten Niederschlagsmassen sollen in ein durch Dampf geheiztes Knet- oder Walzwerk gebracht werden. Als Füllmaterial gebe man gepulverten kohlensauren Kalk hinzu. Die fertig gemischte Masse bildet beim Erkalten einen harten und festen Körper und erfolgt die weitere Verarbeitung wie bei Asphaltmastix.

Diesen Verfahren wird der Vorwurf gemacht[1]), dass das in Anwendung kommende Rohmaterial ein relativ teures gegenüber den anderen zu diesem Zwecke zur Verfügung stehenden Rohmaterialien sei und soll sich daher dasselbe nicht einbürgern können; Borchers hingegen fällt gelegentlich seines citierten Vortrages „über die Verwertung des Wollschweisses“ [2]) ein günstiges Urteil über die Lortzingschen Verfahren.

Ch. Violette, A. Buisine und A. Vinchon[3]) wollen aus Wollfett feste weisse, für die Stearinfabrikation verwendbare Stoffe und zur Herstellung von Seife[4]) geeignete Oelsäure darstellen.

Das getrocknete Wollfett wird mit festem trocknem Alkali oder Alkalikalk bei einer Temperatur von 250 bis 300° unter Luftabschluss erhitzt. Zum Abschluss der Luft leitet man durch den Apparat überhitzten Wasserdampf oder ein indifferentes Gas.

Bei dieser Reaktion werden nach den Urhebern dieses Verfahrens die in dem Wollfett enthaltenen freien Fettsäuren ohne Veränderung als alkalische Seifen zuerst gebunden, dann wirkt das Alkali bei einer hinreichend hohen Temperatur auf die neutralen Aether und zerlegt sie in ihre beiden Bestandteile, nämlich in Fettsäuren (Oel-, Stearin-, Cerotin- u. s. w. Säure), welche als Natronseifen gebunden werden und die Alkohole (Cholesterin-, Isocholesterin-, Cerylalkohol u. a.).

Diese durch die Verseifung frei gewordenen Alkohole werden durch das Alkali in korrespondierende Säuren, z. B. der Cerylalkohol in Cerotinsäure umgewandelt und zwar in dem Masse, als man die Operation verlängert oder die Temperatur von 250 bis 300° steigert.

Die Seifen werden aus dem Reaktionsprodukt durch heisses Wasser ausgelaugt, aus dem sie beim Erkalten krystallisieren.

Sie werden dann entweder direkt oder nach Umwandlung in Kalkseife durch Säuren zerlegt. Es resultieren Gemische von Oelsäure und festen Fettsäuren, welche durch fraktionierte Destillation und Pressen getrennt werden.

A. Gawalowski hat ein Verfahren zur Erzeugung von Oleïn

---

[1]) G. H. Chem. Ind. 1894, 151.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1890, 98.

[3]) D.R.P. Nr. 32015 vom 25. Oktober 1884. Chem. Ind. 1885, 396. Ausführlich in Wagners Jahresb. 1885, 1097 beschrieben.

[4]) Wollfett für sich allein kann nicht zur Seife versotten werden, und daher wird es nur als Zusatzfett in der Seifenfabrikation verwendet. Die „Wollfettkernseifen“ bestehen aus einem Drittel Wollfett, während der Rest aus anderen Fettstoffen, wie Knochenfett, Palmöl etc. besteht.

aus Wollfett ausgearbeitet, welches in einem von ihm zu diesem Zweck konstruierten Autoklav hergestellt werden soll [1]).

Dieses Oleïn eignet sich zum Wollspicken und zum Seifensud. Die festen Fette — Nebenprodukte dieses Verfahrens — sollen ein ausgezeichnetes Rohmaterial für Kerzenguss bilden, Die hier in Betracht kommenden Salze (Natrium- und Magnesiumsulfat) sollen für Färbereizwecke dienen.

Die Wollfettsäure (der N.W.K.), ein Nebenprodukt des Neutralwollfettes (N.W.K.) (die verseifbaren Bestandteile des Rohwollfettes), enthält ca. 50—55 % freie Fettsäuren, auf Oelsäure berechnet. Dieselbe kann zur Fabrikation von Textil- und anderen Seifen und zu Oleïn-Ersatzprodukten Verwendung finden. Die Verwendung dieses Produkts hat in der letzten Zeit ganz erhebliche Fortschritte gemacht, was darauf schliessen lässt, dass der wahre Wert desselben jetzt mehr als früher erkannt wurde.

Aus dem Fettschlamm, der aus den Waschwässern der Wollwäschereien mittels Schwefelsäure gefällt wird, werden nach einem ausgearbeiteten Verfahren der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei sog. Gummi- oder Extraktharze dargestellt [2]).

Der Fettschlamm wird verseift und dann mit der 3- bis 5fachen Menge Benzin unter Erwärmen gleichmässig gemischt.

Alsdann wird 95% Alkohol (1/10 vom angewendeten Benzin) eingerührt. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten, eine obere, welche aus einer Lösung von Wollfett besteht, und ein Bodensatz. welcher die Extraktivstoffe enthält.

Nach dem Abziehen der Wollfettlösung wird die vorige Behandlung des Bodensatzes so oft wiederholt, bis das noch darin enthaltene Wollfett vollständig in Lösung gegangen ist.

Der Rückstand wird nun durch Destillation von noch vorhandenen flüchtigen Stoffen befreit und mittels absoluten Alkohols demselben die Seifen entzogen.

Dann werden durch Extraktion mit Wasser oder verdünntem Alkohol die Extraktharze daraus gewonnen.

Die so erhaltenen Stoffe sind von dunkler Farbe und unlöslich in Benzin, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, absolutem Alkohol, dagegen löslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Wollfett, und lassen sich so trocken darstellen, dass sie pulverisiert wer-

[1]) Allg. Oesterr. Chem. u. Techn. Zeitg. 1890 VIII. 685 (im Beiblatt: die Oel- und Fettindustrie).

[2]) D.R.P. Nr. 52978 vom 18. April 1889.

den können. Dieselben sollen zur Herstellung von Lederwichse Verwendung finden.

In letzterer Zeit haben sich die Neutralwollfette (N.W.K.) in der Gummifabrikation eingeführt und beweist der stetig zunehmende Konsum dieser Branche, dass die Wollfette sich bewährt haben.

Zur Darstellung von höheren Fettsäuren und Cholesterinwachs aus Wollfett verseift die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei[1]) neutrales Wollfett mittels alkoholischen Alkalien, löst das erhaltene Gemisch von Seifen verschiedener höheren und niederen Fettsäuren und Cholesterinwachs in der eben hinreichenden Menge heissen Alkohols, verrührt die Lösung innig mit der 6- bis 8fachen Menge Benzin[2]) und lässt die Emulsion sich trennen.

Es enthält dann die sich bildende untere Alkoholschicht die Seifen der niederen Fettsäuren und die obere Benzinschicht die Seifen der höheren Fettsäuren und das Cholesterinwachs.

Erstere scheiden sich zum grössten Teil schon beim Erkalten der abgezogenen Benzinschicht ab; den Rest entfernt man durch Lösen des Rückstandes vom Abdestillieren des Benzins, in heissem Alkohol und Abkühlen, wobei sich die Seifen der höheren Fettsäuren niedergeschlagen. Aus der Lösung des Cholesterinwachses wird der Alkohol abdestilliert. Die aus den Seifen durch Mineralsäuren abgeschiedenen höheren Fettsäuren schmelzen bei 75 bis 79° und sind sehr spröde.

Das Cholesterinwachs ist ein gelblicher wachsartiger Stoff, ein Gemisch von Cholesterin, Isocholesterin und höheren Fettalkoholen; sowohl diese Fettsäuren wie auch dieses Wachs sollen für sich oder in Mischung mit Talg, Paraffin, Wallrat oder Wachs als ein vorzügliches Kerzenmaterial dienen.

J. Roos[3]) führt das Wollfett mit Hilfe von siedendem Wasser und Sodalösung in eine Emulsion über, um es unvollständig zu verseifen, lässt die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit viel Wasser sich absetzen, entfernt die an der Oberfläche sich ansammelnde Schicht von nicht verseifbaren Cholesterinen und versetzt die verbleibende seifige Emulsion mit verdünnter Säure, worauf das zu gewinnende Fettprodukt, welches für sich oder im Gemisch mit anderen Fetten zur Herstellung heller Sorten Seife dient, sich abscheidet. Die Cholesterine sollen zur Erzeugung von Wachssurrogat Verwendung finden.

---

[1]) D.R.P. Nr. 55110 vom 3. Dezember 1889. Wagners Jahresb. 1891, 1165.

[2]) Statt Benzin kann auch Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol oder Chloroform benützt werden.

[3]) D.R.P. Nr. 56868 vom 5. August 1890. Wagners Jahresb. 1891, 1164.

Unter Aluminiumlanolat bezeichnet R. Krause[1]) eine braune, weiche, klebrige Masse, welche er erhält, wenn er eine Lösung bezw. Emulsion von Wollfett in Kalilauge oder Natronlauge mit konzentrierter Alaunlösung fällt.

Die so gewonnene Masse wird durch Abpressen und Waschen mit heissem Wasser von Salz und Wasser befreit, getrocknet und dann in den Mineralölen, welche zu Schmierölen verdickt werden sollen, unter Erwärmen aufgelöst.

Das Wollfett ist sehr schmierfähig, aber seiner Zähigkeit und Klebrigkeit halber für sich allein als Schmiermittel kaum zu verwenden. Die Verwendung des destillierten Wollfettes als Maschinenschmiermittel ist seines hohen Säuregehaltes halber ausgeschlossen[2]). Dagegen wird als konsistentes Schmiermittel für Walzen neben anderen beliebigen Abfallfetten und Abfallölen auch Wollfett benützt. Die Wollfettwalzenschmiere wird in der Weise bereitet, dass man das Wollfett teilweise mit gelöschtem Kalk oder Sodalauge verseift, mit oder ohne Zusatz von Harz oder saurem Harzöl.

Je grösser die Menge der gebildeten Seife, desto grösser ist die Konsistenz und desto höher der Schmelzpunkt[3]). Das Wollfett findet auch zur Herstellung von Huffetten[4]) (Mischungen in Salbenkonsistenz von Mineralöl mit Talg, Wollfett, Schweinefett, Paraffin und Ceresin selten mit Wachs, welche durch Zusatz von Russ oder eines Teerfarbstoffes eine schwarze Farbe erhalten) und Riemenfetten[5]) (Mischungen von Harz, Talg, Wachs, Wollfett und Ricinusöl) Verwendung.

J. Meyer[6]) verwertet das Wollfett zur Darstellung von halb und ganz konsistenten Oelen und Fetten, auf kaltem Wege durch Mischung von Mineralölen mit Wollfett unter Zuführung von Salzlösung und Zusatz von Lauge.

Das Ganze erstarrt sofort zu einer hellgelben Masse, welche zum Schmieren von Maschinen und zum Geschmeidigmachen von Garn und Leder dienen soll.

F. Biedermann[7]) benützt das Wollfett ebenfalls zur Herstellung von konsistentem Fett aus Oelen. Nach diesem wird das Oel

---

[1]) D.R.P. Nr. 55950. Wagners Jahresb. 1891, 1165.
[2]) A. Künkler, Die Fabrikation der Schmiermittel. Mannheim 1897 p. 12.
[3]) ibid. p. 55.
[4]) ibid. p. 71.
[5]) ibid. p. 67.
[6]) D.R.P. Nr. 73283. Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, 278.
[7]) Engl. Pat. Nr. 1029 vom 16. Januar 1899. Chemiker-Zeitung 1900, 444.

mit einer Menge geschmolzenen Wollfettes gemischt, eine kleine Menge Kali- oder Natronlauge hinzugefügt und das Ganze erhitzt, bis die Verseifung aufhört.

G. M. Eichmüller und Daniel Höpfner haben ein Verfahren zur Herstellung von Wagenfett aus verseiftem Wollfett und Mineralölen ausgearbeitet[1]).

Um den Nachteil, den die hergestellten Schmiermittel aus verseiftem Wollfett und Mineralöl besitzen, zu verharzen und klebrig zu werden, auszuschliessen, wird das Wollfett geschmolzen und mit Kalkhydratlösung verseift. Dem Produkt wird Polysulfidlauge und hierauf so viel Mineralöl zugesetzt, bis eine schmalzähnliche Konsistenz erreicht ist.

Während der ganzen Operation erfolgt ein inniges Kneten, Zerreiben und Verarbeiten dieser Mischung.

Das so hergestellte Wagenfett hat einen hohen Schmelzpunkt, ist geruchlos und vollkommen säurefrei.

Infolge der Fähigkeit der neutralen Wollfette (N.W.K.) sich mit anderen Oelen oder Fetten durch einfaches Zusammenschmelzen zu verbinden, eignen sich dieselben zur Herstellung von Lederfetten, Lederlacken, Hufsalben, Rostschutzmitteln, ferner zum Verbessern (Bereichern) fettarmer Oele, als Talgersatz sowie Ersatz für Palmkernfett und Rüböl in der Zuckerfabrikation — ausserdem werden dieselben rein oder mit Talg, Graphit etc., vermischt zum Schmieren von Lokomotiven und anderen schweren Arbeitsmaschinen verwandt. Ferner finden sie Verwendung zur Herstellung von Abdichtungs-, Drahtseil-, Hanfseil- und Treibriemen-Schmiere, sowie von Adhäsionsfett; infolge ihrer Neutralität üben diese Fette gleichzeitig eine konservierende Wirkung auf das Leder der Treibriemen aus.

Die neutralen Wollfette (N.W.K.) leisten auch in der Fabrikation von Pauspapier gute Dienste[2]).

Ein Verfahren, welches geeignet ist aus neutralen, chemisch unverändertem Wollfett ein Wolleinfettungsmittel zu gewinnen, hat E. Maertens[3]) angegeben.

Das neutrale Wollfett wird zunächst mit kaltem Aceton behandelt, wobei ein Teil des Wollfettes in Lösung geht und abgezogen werden

---

[1]) D.R.P. Nr. 110797 vom 20. Januar 1899. Zeitschrift f. angewandte Chemie 1900, 450.

[2]) Siehe auch: D.R.P. Nr. 93439 von Al. Wolberg, beschrieben von W. Herbig in der Zeitschr. für die ges. Textil-Industrie 1899/1900, **3**, 195.

[3]) D.R.P. Nr. 110634. Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, 424; ausführliche hierüber siehe: Allg. österr. Chem. u. Techn. Zeitg. 1900, **16**, 9.

kann. Durch Abdestillieren und Abdampfen des Acetons von der Lösung erhält man ein Zwischenprodukt, welches mit kaltem Alkohol ausgelaugt wird, wobei ein Teil desselben ungelöst zurückbleibt. Der Rückstand nach der Behandlung mit Alkohol stellt das erwähnte Wolleinfettungsmittel dar und ist eine ölige, durchsichtige oder durchscheinende, flüssige oder halbflüssige, geruchlose Substanz, welche rötlichgelb oder rötlichbraun gefärbt ist. Dieses Produkt besitzt eine Dichte von 0,96 bis 0,967 und eine Schmelztemperatur von 10° bis 26,7°. Die beschriebene Ausführungsweise kann derart abgeändert werden, dass zuerst Alkohol und dann Aceton verwendet wird.

R. Hutchison verwendet Wollcholesterine als Zusatz zu Kautschuk oder Guttapercha bei deren Verwendung zu verschiedenen Zwecken[1]). Er setzt dieselben als Lanichol[2]) bezeichneten Produkte (siehe früher) entweder direkt der Guttapercha oder dem Kautschuk zu oder kocht diese Materialien unmittelbar mit dem Wollfett und behandelt dieses Gemisch dann mit Aetzalkalien, wodurch die Fettsäuren verseift und als Seifenlösungen eliminiert werden, während die wachsartigen Wollcholesterine mit der Guttapercha oder dem Gummi vereinigt zurückbleiben.

C. Schmidt[3]) liess sich in neuester Zeit ein Verfahren schützen, nach welchem eine Verarbeitung des Wollfettes auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bezw. Lanoglycerin[4]) andererseits vorgenommen werden kann. Das Verfahren gründet sich im wesentlichen auf folgendes Verhalten der Spaltungsprodukte des Wollfettes, und zwar der Fettsäuren einerseits und des Lanoglycerins andererseits:

1. ein Teil der Fettsäuren ist in kaltem, alkoholischem Ammoniak leicht löslich, während die übrigen Fettsäuren und das Lanoglycerin darin schwer löslich und

2. ein Teil der unter 1. genannten schwerlöslichen Fettsäuren ist schon an und für sich, ein anderer Teil als Seifen in Aceton schwer löslich, während das Lanoglycerin von diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen wird.

---

[1]) Eine Mischung, z. B. aus 2 Teilen Wollcholesterin, 5 Teilen Guttapercha oder 3 Teilen Gummi soll als Isolierungsmaterial beim Ueberkleiden elektrischer Leitungen dienen.

[2]) D.R.P. Nr. 74928. Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, 372.

[3]) D.R.P. Nr. 99502 vom 29. Juli 1896. Chem. Revue 1898, 225. Ausführlichere Beschreibungen in: Chemiker-Zeitung 1898, 997; Wagners Jahresb. 1898, 1144.

[4]) Als „Lanoglycerin" wird hier das Gemenge der nach dem vorliegenden Verfahren unverseifbar zurückbleibenden Substanzen bezeichnet.

Bei der Ausführung des Verfahrens kann man entweder von rohem oder verseiftem Wollfett ausgehen. Mit rohem Wollfett verfährt man wie folgt: Das rohe Wollfett wird durch Kochen, bezw. Erhitzen unter Druck mit alkoholischem Ammoniak[1]) verseift und durch Krystallisation der entstehenden alkoholischen Lösungen in zwei Teile getrennt, deren einer fast reine Fettsäuren gelöst enthält, während der andere, sich ausscheidende Teil aus einem Gemisch von Fettsäuren und Fettalkoholen (Lanoglycerin) besteht. Diesem letztgenannten Gemisch kann man durch Krystallisation aus Aceton oder anderen Lösungsmitteln einen zwischen 60 bis 75° C. schmelzenden, vorwiegend aus Fettsäuren bestehenden Anteil entziehen und einen weiteren Teil der Fettsäuren aus der Lösung durch Zusatz von konzentrierten Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen als Seifen ausfällen.

Das nach diesen verschiedenen Operationen und nach dem Abdestillieren des Acetons zurückbleibende unreine Lanoglycerin wird nun mit alkoholischem Alkali ausgekocht und nach Befreiung von Alkohol in Aether, Benzin oder dergleichen gelöst. Etwa vorhandene ungelöste Seifen filtiert man ab und entfernt die von dem Lösungsmittel etwa mit aufgenommenen Seifen durch Behandeln der Lösung mit Natronlauge, Chlorcalcium und Wasser. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man dann das reine Lanoglycerin als gelbe wachsartige Masse. Dasselbe kann durch Emulsionieren und Kneten mit heissem Wasser und mit verdünntem Alkohol in stark wasserhaltige Verbindungen übergeführt werden, welche wegen ihrer Haltbarkeit und talg- bis salbenartigen Beschaffenheit technische Verwendung finden.

Handelt es sich um die Verarbeitung von bereits verseiftem Wollfett, so erfolgt auch hier zunächst die Trennung mit alkoholischem Ammoniak in einem vorwiegend Fettsäuren enthaltenden Teil und in einen anderen ungelöst bleibenden Teil. Die Weiterverarbeitung erfolgt dann in der bereits beschriebenen Weise.

Dient endlich destilliertes Wollfett als Ausgangsmaterial, so empfiehlt es sich, schon während der Destillation eine teilweise Trennung der Spaltungsprodukte vorzunehmen, indem man dasselbe in einen öligen und einen festen Anteil trennt. Dem letzteren entzieht man durch Krystallisation aus Aceton oder anderen Lösungsmitteln, wie oben beschrieben, die bei 60 bis 75° C. schmelzenden Fettsäuren,

[1]) Herbig hat schon früher (siehe Dinglers Journ. 1894) dieses Verfahren zur Abscheidung der Fettalkohole beschrieben; derselbe wandte alkoholische Kalilauge an.

während aus der den öligen Anteil enthaltenden Lösung die übrigen Fettsäuren als Seifen ausgefällt werden. Die zurückbleibende Lösung wird, wie vorstehend angegeben, auf reines Lanoglycerin weiterverarbeitet.

C. Schmidt führte auch eine Modifikation dieses Verfahrens durch ein Zusatzpatent ein[1]), welche darin besteht, das teure und leichtflüchtige Aceton, welches hier in Anwendung kommt, entbehrlich zu machen.

Es wird dem Wollfett durch direkte Behandlung mit verdünnten alkoholischen Alkalien oder alkoholischem Ammoniak zunächst der grösste Teil der Fettsäuren entzogen und der Rückstand durch Auskochen mit konzentrierten alkoholischen Alkalien, Auflösen in Aether, Benzin u. dergl., und durch Auswaschen der etwa noch vorhandenen Seifen gereinigt und mit Tierkohle entfärbt. Man erhält so das Lanoglycerin als gelbliches, salbenartig erstarrendes Oel.

Erhitzt man Wollfett und lässt es dann in starkwandigen bedeckten Gefässen sehr langsam erkalten, so findet eine Trennung in feste und flüssige Produkte statt[2]).

Viele Untersuchungen führten zum Schluss, dass das Wollfett hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften seiner Bestandteile hauptsächlich aus zwei Teilen bestehe, einem bei 15° schmelzbaren, in Alkohol löslichen und verseifbaren sogenanntem Wollöle und einem bei 60° schmelzbaren, in Alkohol unlöslichen und unverseifbaren Teile[3]). Getrennt scheinen beide Teile eine bessere Verwendung zu gestatten, als im Gemenge. Der Gehalt an Wollöl soll zwischen 14 und 60% schwanken. Die Löslichkeit dieses sogenannten Wollöles in Alkohol ist jedoch keine sehr grosse und würde das Ausziehen desselben durch dieses Lösungsmittel ein sehr unvorteilhaftes Unternehmen sein. Aether und Schwefelkohlenstoff sind gleichzeitig gute Lösungsmittel für den schwerer schmelzbaren Teil. Als bestes

---

[1]) D.R.P. Nr. 107732 vom 26. Februar 1897. Chem. Revue 1900, 11.

[2]) Um den festen Körper zu erhalten, wird das auf 75° erhitzte Wollfett bis auf 10 bis 12° allmählich abgekühlt. Nach Entfernen des flüssigen Teiles wird die feste Masse dem kalten Auspressen unterzogen; sie findet Verwendung als Maschinenschmiere. Um derselben grössere Konsistenz zu verleihen, digeriert man die feste Masse längere Zeit in der Kochhitze mit 3% Bleiglätte, lässt das so gehärtete Produkt einige Tage stehen und giesst es vom Sedimente ab. Die vereinigten flüssigen Anteile (bei Abkühlung und Auspressen) geben mit Zumischung von Petroleum ein Maschinenschmieröl, finden aber auch für sich unter dem Namen „Wollfettthran" Anwendung. Wagners Jahresb. 1870, 694.

[3]) Borchers, Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, 99.

Trennungsmittel hat sich Naphta bewährt. Setzt man dem geschmolzenen Wollfett je nach seiner Beschaffenheit 10 bis 20 % Naphta hinzu und lässt nach tüchtigem Mischen bis auf gewöhnliche Temperatur (selbst unter 15 ° C.) abkühlen, so beobachtet man in der öligen Lösung die Ausscheidung einer Fettmasse, welche darin in Form von Flocken suspendiert ist. Man trennt die Lösung des Wollöles von den festeren Fettmassen durch Filtration und vorsichtiges Pressen, destilliert aus der Flüssigkeit und den Presskuchen die Naphta ab und hat dann jeden Bestandteil für sich. Der schwerer schmelzbare Teil bildet ein vorzügliches Einfettungsmittel für Leder.

Das Wollöl selbst lässt sich vollständig verseifen. Ein empfehlenswertes Absatzgebiet für dieses Oel wäre nach Borchers die Anwendung desselben in der Wollindustrie als Einfettungsmittel.

Der Umstand, dass das Wollöl nicht zu den vollkommensten Schmierölen gehöre, veranlasste Borchers Mischungen desselben mit guten Schmierölen [1]) mineralischen Ursprunges herzustellen, und erhielt er dadurch ein den Anforderungen der Praxis entsprechendes Schmieröl [2]).

Martin Eckenberg und Lars Montén [3]) ist es gelungen, eine Abscheidung der im Wollfett vorkommenden Fettkörper verschiedenen Schmelzpunktes vorzunehmen und haben dieselben drei in ihren Eigenschaften verschiedene Fette hergestellt, indem das geschmolzene Fett bis auf 35 ° abgekühlt wurde, so dass sich ein dünner Kuchen gebildet, welcher dann bei 30 bis 35 ° entweder warm gepresst oder im Luftbade bei der erwähnten Temperatur zentrifugiert wird; dabei fliesst der schmelzflüssige Teil des Fettes ab; wird nun der Prozess bei 40 bis 45 ° wiederholt, so wird ein weiterer Teil des Wollfettes abgeschieden. Die auf diese Weise erhaltenen Fettkörper nennen Eckenberg und Montén: Cholaïn (Schmelzpunkt 25 bis 29°), Cholepalmin (Schmelzpunkt 37 bis 38 °) und Cholecerin (Schmelzpunkt 49 bis 55 °).

Ersteres wird als ein gutes konsistentes Maschinenfett bezeichnet, das Cholepalmin soll sich zur Kerzenfabrikation eignen, während das Cholecerin, welches ein wachsähnlicher, hellgelbgrüner bis weisser Fettkörper, welcher den Hauptteil des im Wollfette vorhandenen Cholesterins enthält, kann als Wachssurrogat Verwendung finden.

---

[1]) Am besten sollen sich hiezu einige Sorten hochsiedender, von Paraffin befreiter Steinöle von etwa 150 ° Entflammungspunkt eignen.

[2]) Borchers empfiehlt bei mässiger Wärme dem Wollfett das Steinöl hinzuzumischen und danach durch Pressen und Filtration bei einer Temperatur unter 15 ° den flüssigen vom festen Anteil zu trennen.

[3]) D.R.P. Nr. 81552 vom 9. September 1893. Chem. Zeitung 1895, 1251.

Gestützt auf die Beobachtung, dass bei der Abkühlung von Lösungen von Wollfett in Fuselöl schon wenige Grade unter dem Schmelzpunkt des Wollfettes eine Abscheidung der härteren wachsartigen Bestandteile des eigentlichen Wollwachses, erfolgt, nahmen B. Jaffé und L. Darmstädter ein Patent[1]) auf ein Verfahren aus Wollfett dieses abzuscheiden. Dabei soll man es in der Hand haben mit der Ausscheidung aufzuhören, sobald genug hartes Wollwachs ausgeschieden ist und in der Lösung das Rohwollfett von ausreichender Leichtflüssigkeit zurückbleibt. Die weitere Verarbeitung des Rohwollfettes auf Lanolin nach Entfernung des Fuselöls geschieht wie am entsprechenden Orte angegeben.

Das Wollfett findet auch in der Gerberei Verwendung und schreitet dieselbe mit seiner Verbesserung und Reinigung in entsprechendem Masse fort.

Um das Wollfett als Lederschmiermittel zu verwenden, sind schon seit längerer Zeit Versuche angestellt worden[2]).

Nach J. Paessler[3]) sollen die neutralen Wollfette der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei Delmenhorst sich zum Lederschmieren gut eignen; dieselben besitzen die guten Eigenschaften, an der Luft unverändert zu bleiben und beim Kneten mit Wasser dasselbe zu absorbieren. Für bessere Ledersorten sind nach den Angaben Paesslers „Normallederfette“ (Gemische von Neutralwollfett mit Rindstalg [„Coriolan“] oder mit Rindstalg und Paraffin [„Frenulan“], damit sich das Leder nicht klebrig anfühlt) in den Handel gebracht worden.

F. Vesely[4]) stellte ebenfalls Versuche in dieser Richtung an, und soll nach demselben die Verwertung des neutralen Wollfettes, gemischt mit Talg etc., als Lederschmiermittel besser als andere gleich konsistente Fette sich eignen; insbesondere gilt dies für Chromleder.

Die Resultate der mannigfachen Versuche zu denen Paessler, Willenz, Palmer, Vesely u. A. gelangt, zeigen, dass das neutrale Wollfett sich besonders als Schmiermaterial bei der Lederfabrikation eignet, und dürfte diesem Fette eine grosse Zukunft gesichert sein.

---

[1]) D.R.P. Nr. 76 613 vom 23. Juni 1892. Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, 571.

[2]) Siehe A. Künkler, Die Fabrikation der Schmiermittel. Mannheim 1897, 60 ff.

[3]) Deutsche Gerber-Zeitung 1896.

[4]) Casopis pro prumysl chemicky 1897, 313. Chem. Zeitung, Rep. 1897, 327. Siehe auch Borchers Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, 99.

Nach einem Verfahren von J. H. Wingfield[1]) behandelt man die Wolle mit nicht gecrackten Petroleumölen von 51° B. bei 48° C. und lässt 10 bis 20 Minuten in Berührung. Die nach der Filtration auf 23° abgekühlte Lösung scheidet einen Niederschlag ab, der aus Cholesterin, Eiweiss, Kalisalzen etc. besteht und als Lederfett dienen kann, während die Flüssigkeit als Schmiermittel verwendbar ist. Die Wolle wird von dem schweren Oel durch Behandlung mit leichtem befreit und schliesslich mit warmem, Lauge haltendem, Wasser gewaschen.

*

Im Folgenden seien nun die Destillation des Wollfettes und die auf derselben basierenden Verfahren zur Verwertung des letzteren beschrieben.

L. Krause und J. Meyer[2]) haben zunächst das Wollfett einer fraktionierten Destillation unterworfen. Diese wird so durchgeführt, dass das rohe Wollfett in einer geräumigen Destillationsblase zuerst bei offenem Deckel entwässert und dann destilliert wird.

Die Destillationsprodukte durchziehen zuerst ein weites Metallrohr und verflüssigen sich hier zum grössten Teil; dieses Rohr mündet

[1]) Franz. Pat. Nr. 251308. Chem. Revue 1896, 289. Das nämliche Verfahren als engl. Pat. Nr. 20433 vom 29. Oktober 1895. Chem. Ind. 1896, 289 sei ausführlicher mitgeteilt: Die Entfettung der Wolle geschieht mittels eines Petroleumschweröles von 0,637 bis 0,878 spez. Gew. bei einer Temperatur von 50° C. Aus der resultierenden Flüssigkeit scheidet sich das Cholesterin bezw. die Cholesteride beim Abkühlen auf 20° C. als schwerer, körniger Niederschlag aus, während die Glyceride in Lösung bleiben. Es hat sich herausgestellt, dass diese Lösung von Glyceriden in Mineralöl ein noch besseres Wollextractionsmittel ist als das letztere allein, indem es die Wolle in einem für die nachfolgenden mechanischen Prozesse vorzüglich geeigneten Zustande zurücklässt. Die Wolle wird in einem gewöhnlichen, mit Walzengängen ausgestatteten Wollreinigungsbecken mit dem Oelpetroleum behandelt. Nach 20 Minuten langem Verweilen der Wolle im Apparat wird die Flüssigkeit abgezogen und der Prozess, wenn nötig, noch einmal wiederholt. Die Wolle wird sodann mit Wasser und neutraler Seifenlösung behandelt, gespült, gepresst, getrocknet. Die 50° warme Flüssigkeit wird filtriert und zur Abscheidung der Cholesterine abgekühlt und die klare Lösung wieder verwendet. Letztere kann bei steigendem Oelgehalt schliesslich noch als Schmiermittel oder als Lederfett Verwendung finden, für diese Zwecke soll es gegenüber der gewöhnlichen Mischung von Dégras und Mineralöl den Vorzug besitzen, keine freie Fettsäure zu enthalten.

[2]) D.R.P. Nr. 73379 vom 15. Februar 1893. Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, 278. Engl. Pat. Nr. 20639 vom 1. November 1893. Die Zerlegung von Wollfett in seine Bestandteile will J. Mayer (D.R.P. Nr. 74882 vom 26. Januar 1893) auch durch eine Vacuumdestillation (höchstens 100 mm Druck) vornehmen. Chemiker-Zeitung 1894, 885.

in ein anderes, lotrechtes und nach oben durch das Dach ins Freie führendes weiteres Rohr, durch das die Gase entweichen, während die gebildete Flüssigkeit unten abläuft. Es destilliert zuerst ein hellgelbes Oel, das zum grössten Teil aus freien Fettsäuren besteht und in der Kälte körnig erstarrt.

Fängt das Destillat an dunkelbraun überzugehen, so wechselt man die Vorlage und fängt das nun übergehende, grösstenteils aus den Cholesterinen bestehende für sich auf.

Dieses Verfahren bezweckt hiemit die Trennung der Fettsäuren von den unverseifbaren Cholesterinen. Der erste Teil des Destillates von hellgelber Farbe und niedrigem Schmelzpunkt besteht aus leicht schon in der Kälte verseifbaren, freien Fettsäuren[1]) und kann zur Seifenherstellung benutzt werden, nachdem er durch Umschmelzen von dem ihm anhaftenden brenzlichen Geruch befreit ist.

Der schwarzbraune Teil des Destillates, welcher hohen Schmelzpunkt besitzt[2]), kann zu verschiedenen Zwecken in der Fettindustrie benützt werden, so z. B. als Ersatz für Ceresin bei der Bereitung von Einfettmitteln für Leder.

Um bei der trockenen Destillation des Wollfettes Zersetzungen des letzteren in dem Destillationsgefäss zu vermeiden, werden nach J. Mayer[3]) dem Wollfett Mineralöle vom Siedepunkt 300 bis 400° zugesetzt. Die Endprodukte können teils als Spinnöle teils zur Herstellung von Schmiermitteln Verwendung finden. Aus diesem Patente ist zu ersehen, dass bei der trockenen Destillation von Wollfett nicht die im obigen Verfahren (Patent 73 379) angegebene glatte Zerlegung in freie Fettsäuren und freie Alkohole eintritt, sondern dass hier auch Bildungen von Kohlenwasserstoffen vor sich gehen müssen[4]).

Zur Gewinnung heller möglichst geruchfreier Fettsäuren aus Wollfett schlägt auch Fr. Sahlfeld die Destillation vor, und um dieselbe wie auch die Reinigung des Produktes zu beschleunigen, wird vermittelst einer in dem Helm der Destillierblase (Fig. 14) angebrachten Düse überhitzter Dampf von etwa 300° eingeleitet, der eine saugende Wirkung ausübt[5]).

Die in der Retorte T befindlichen Fettsäureprodukte werden in

---

[1]) Vom Erfinder als „Lanolein" bezeichnet.

[2]) Vom Erfinder als „Rohcholesterin" bezeichnet.

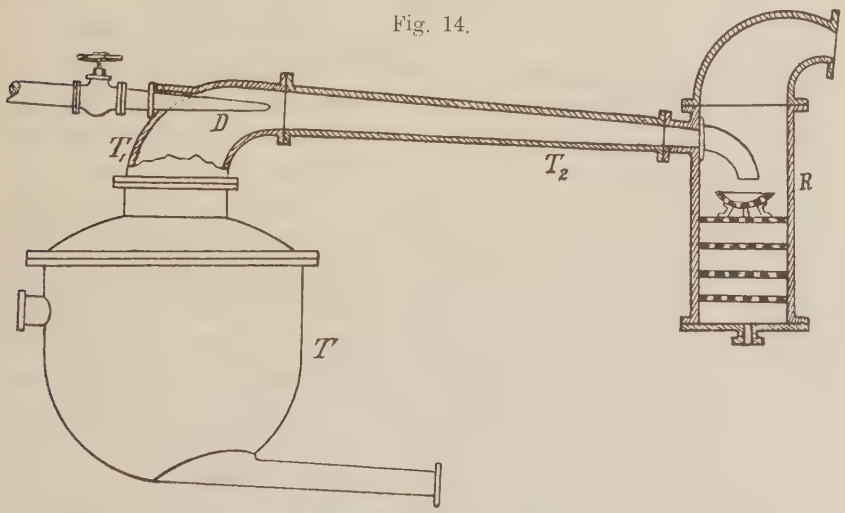
[3]) D.R.P. Nr. 91082 vom 30. Januar 1896.

[4]) Siehe hierüber auch die erwähnte Arbeit Holdes, Chem. Revue 1900, 2 und W. Herbig, Zeitschr. f. d. ges. Textilindustrie 1899/1900.

[5]) Allgem. österr. Chem. u. Tech. Zeitung **14**, 1897, Nr. 9, 5.

bekannter Weise behufs Entwickelung der Fettsäuren selbst einerseits durch direkte Feuerung der Retorte und andererseits durch Einleiten überhitzten Dampfes von etwa 300 ° C. in die innere Masse erhitzt. Durch diese äussere und innere Erhitzung steigen die Fettsäureteilchen mit den von ihnen im Rektifikator und später zu trennenden Kohlenwasserstoffverbindungen in den „Helm“ T^1 der Retorte T und gehen dann durch das Rohr T^2 in den Rektifikator R (welcher hier nur teilweise gezeichnet ist). Das Aufsteigen wird nun durch die mittels des Dampfes in der Stahldüse D entsprechende Strömung erheblich beschleunigt und die Lüftung der Retorte selbst erhöht. Der in den unteren Teil der Destillierblase eingeleitete überhitzte Dampf

Fig. 14.



Destillationsapparat nach Sahlfeld.

von ca. 300 ° C. niedriger Spannung wird durch die erfolgte Druckerniedrigung die rohen Fettsäuren in der Blase viel energischer durcharbeiten; dann wird auch durch das Zusammentreffen des Dampfstrahles mit der Fettsäure und den Kohlenwasserstoffen die Trennung der ersteren von diesen schon gefördert, dadurch die Wirkung des Rektifikators R erleichtert und so erheblich gesteigert. Demnach erreicht man durch die Anbringung der Düse und Einführung des überhitzten Dampfes in dieselbe einen Doppelzweck: die Beschleunigung des Destillierens in der Retorte T und die des Reinigens im Rektifikator R.

Dass das destillierte Wollfett durch Abkühlen und Krystallisieren in einen flüssigen und festen Anteil getrennt werden kann, wurde

schon bei einer anderen Gelegenheit erwähnt. Diese beiden Produkte finden ebenfalls Verwertung[1]) und zwar der flüssige Anteil als „Schmälzöl", der feste in der Kerzen- und Seifenfabrikation.

Nach Deite[2]) soll destilliertes Wollfett öfters als Verfälschungsmittel für Talg dienen.

Das aus der Destillation des Wollfettes erhaltene Pech dient nach Holde[3]) zur Fabrikation von Walzenschmieren und Kabelisoliermassen etc.

Eine weitere und wichtige Verwendung des destillierten Wollfettes bieten die Verfahren von M. Eckenberg und Lars Montén[4]), sowie von A. Lüdecke[5]). Dieselben dienen zur Festmachung oder Solidifikation von Petroleum, Mineralölen etc. Die bisher durch Zumischung von Fettsäuren oder leicht verseifbaren Fetten und nachheriger Verseifung erhaltenen Solidifikate (siehe Ed. Donath: Zur „Festmachung" und „Verseifung" des Erdöls[6]) hatten den Nachteil, von selbst, insbesondere bei gelindem Erhitzen, in ihre Bestandteile Seife und Mineralöl sich zu trennen. (Donath legt einen Wert der „Festmachung" dieser Mineralöle wesentlich bloss in der Richtung ihrer Anwendung als Schmiermittel). In diesen Gemischen ist eben nach Donath keine eigentliche physikalische Lösung der gebildeten Alkaliseifen in den betreffenden Mineralölen vorhanden, sondern es stellen dieselben nur Mischungen der Bestandteile, also Alkaliseife, Mineralöl und Wasser allerdings in einem Zustande einer so feinen Verteilung dar, wie er durch gewöhnliche mechanische Mischung nicht erreichbar ist.

Die oben erwähnten Verfahren zur Festmachung oder Solidifikation von Mineralölen von M. Eckenberg und Lars Montén, sowie von A. Lüdecke bestehen im wesentlichen in folgendem[7]):

Fettsäuren aus Wollfett bezw. destilliertem Wollfett werden in Petroleum oder Petroleumdestillaten gelöst, die Lösung wird bis auf 120 bis 200° erhitzt und Alkalihydrat oder Erdalkalihydrat zugesetzt. Während des Zusatzes des Hydrates sorgt man dafür, dass die Temperatur nicht unter 120° sinkt, in welchem Falle ein wasser-

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1897, 622.

[2]) Handbuch der Seifenfabrikation 1887, 94.

[3]) Chem. Revue 1900, 4.

[4]) Engl. Pat. Nr. 16541 vom 25. Juli 1896. Chem. Revue 1897, 12.

[5]) D.R.P. Nr. 95902 vom 29. Dezember 1895. Chem. Zeitung 1898, 164. Der Erfinder dieses patentierten Verfahrens ist nach Chem. Zeitung 1899, 63 M. Eckenberg in Göteborg.

[6]) Chem. Zeitung 1892, 590.

[7]) Chem. Zeitung 1899, 63.

freies, mehr oder minder festes Produkt erhalten wird. Die Wollfettsäuren dürfen keine Glyceridfette enthalten, weil durch eine solche Beimischung die Beschaffenheit des Produktes verringert wird. Die Menge von Fettsäuren, welche zugesetzt werden muss, schwankt zwischen 1 bis 15 % oder mehr, je nach dem gewünschten Festigkeitsgrade des zu erzeugenden Produktes. Es ist so viel Alkalihydrat erforderlich, dass wenigstens die Hälfte der Fettsäuren neutralisiert wird. Man kann auch, um Destillate mit niedrigem Siedepunkte festzumachen, eine Abänderung vornehmen, dass aus Wollfettsäuren und Alkali bezw. Alkalihydrat vorher hergestellte wasserfreie Seifen in den betreffenden Destillaten gelöst werden. So festgemachtes Petroleum oder Petroleumdestillate können als Maschinenschmiere, Rostschutzmittel etc. verwendet werden.

Ed. Donath hat nun auch nach diesem Verfahren eine Reihe von Versuchen mit durch Destillation erhaltenen Wollfettsäuren und verschiedenen „Mineralschmierölen" (Erdöldestillaten) durchgeführt [1]). Die betreffenden Mischungen von 10 bis 15 % dieser „Wollfettsäuren" und 85 bis 90 % Mineralöl, welche auf ungefähr 150 ° C. erhitzt waren, wurden mit einer gerade ausreichenden Menge von 40 %iger Natronlauge, deren notwendiges Quantum früher durch quantitative Titrierversuche festgestellt wurde, so lange in einem Kolben bei einer nicht unter 120 ° gesunkenen Temperatur erhitzt, bis alles aus der Natronlauge stammende Wasser ausgetrieben wurde, demnach keine Kondensation von Wasserdampf an einem eingehängten Kühler schliesslich stattfand, so dass man es also mit wasserfreien Substanzen zu thun hatte. Diese „Mineralölsolidifikate", wie sie die Erfinder nennen, bleiben nun thatsächlich, im Gegensatze zu den eingangs besprochenen Produkten, selbst bei längerem Erhitzen bei höherer Temperatur zwischen 130 bis 140 ° unzersetzt, vollkommen durchsichtig und homogen, so dass man es hier in der That mit einer physikalischen Lösung der aus den sauren Bestandteilen der rohen Wollfettsäuren gebildeten Alkaliseifen in den anderen Bestandteilen der Mischung zu thun hat. Ganz dasselbe Verhalten zeigten verschiedene Proben von nach diesem Verfahren hergestellten Fabrikaten von der Stockholmer Firma Lars Montén.

Das Verfahren von Eckenberg bedeutet somit eine wichtige technische Neuerung auf dem Gebiete der Schmiermitteltechnik, indem dadurch Schmiermittel erzeugt werden können, welche entsprechende

---

[1]) Ueber solidifizierte Mineralöle als Schmiermittel. Chem. Zeitung 1899, 63.

Viscosität mit grösserer Konsistenz vereinigen und noch bei relativ höherer Temperatur keine Veränderung erfahren.

Eine Erklärung für die hier im engsten Sinne des Wortes stattfindende physikalische Lösung glaubt Donath in Folgendem geben zu können: Von den im Wollfette in grösseren Mengen vorhandenen unverseifbaren Alkoholen geht ein beträchtlicher Teil bei der Destillation der abgeschiedenen rohen Wollfettsäuren über [1]); da nun diese höheratomigen Alkohole in flüssigem Zustande selbst für Seifen als Lösungsmittel dienen, und andererseits sich aber auch im Mineralöle lösen, so sei es mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie es sind, welche die Lösung der Seifen in den Mineralölen vermitteln.

Donath betrachtet dies nur als den Versuch einer Erklärung der festgestellten Thatsache und bemerkt nochmals zum Schlusse seiner Abhandlung, dass sich die mit „Wollfettsäuren" solidifizierten Mineralöle anders und wesentlich vorteilhafter verhalten als die analog mit den üblichen Fettsäuren behandelten [2]).

In der Sitzung vom 20. April 1899 der chemischen Gesellschaft zu Stockholm behandelte C. Rosengrén in einem längeren Vortrage [3]) „Das Wollfett und die Wollfettsäuren und die Anwendung der letzteren zum Festmachen des Petroleums". In demselben gibt er an, dass die Firma Lars Montén die bei der Herstellung von reinem Wollfett abfallenden Produkte zur Darstellung von wasserfreien homogenen Solidifikaten aus Petroleum verwerte. Der Zweck des Festmachens ist die Erhöhung der Konsistenz verschiedener Oele von niedriger Viscosität. So ist z. B. die Bedeutung des Masuts als Schmiermittel für Eisenbahnwagen durch das Festmachen gesteigert worden. Man kann dabei den Oelen jede beliebige Konsistenz geben von gelinder Verdickung an bis zur Briquettform. Der Schmelzpunkt kann auf 152° C. erhöht werden.

Die so erhaltenen Schmiermittel können den verschiedensten Ansprüchen genügen und haben, nach Rosengrén, auch schon in der Praxis ein überraschend gutes Resultat gegeben.

Es hat sich gezeigt, dass das Solidifikat wegen seines Gehaltes an Wollfettsäuren allmählich zu einem Gerinnsel emulgiert wird, das

---

[1]) Die durch Destillation hergestellten Wollfettsäuren zeigten die Cholesterinreaktion sehr deutlich.

[2]) Anlässlich eines Referates in der Chem. Revue (1899, 52) über diese Mitteilung Donaths schliesst sich der Referent (Holde) im wesentlichen diesem Urteile an.

[3]) Chem. Zeitung 1899, 382.

mit dem Retourdampf weggeht. Gegen die Solidifikate als Ersatzmittel für Cylinderöle hat man den Einwand erhoben, dass sie zu niedrigen Entflammungspunkt haben; trotzdem werden sich auf diese Weise gute Cylinderöle darstellen lassen ohne das Kriterium eines überaus hohen Entflammungspunktes.

Man war lange Zeit der Meinung, dass alle konsistente Fettschmiermittel Wasser enthalten müssten, um die Seifen zu lösen; die neuen Solidifikate zeichnen sich im Gegenteil dadurch aus, dass sie kein Wasser enthalten und also keine Veränderung in dieser Hinsicht erfahren können. Sie sind indifferent gegen Hitze und Kälte und haben daher eine gute physikalische Konstitution. Das Solidifikat dieser Firma ist in London auf Baileys Prüfungsmaschine untersucht worden und hat dabei 7000 Touren gegeben, während das Konsistenzfett der Great Western Railway unter den gleichen Bedingungen nur 1500 Touren gegeben hat. Im Vergleich mit den wasserhaltigen Konsistenzfetten hat das Solidifikat einen 5- bis 8mal grösseren Adhäsionskoëffizienten.

Nach Rosengrén stellen diese Solidifikate ein Schmiermittel ersten Ranges dar.

*

Was die Verwertung des Lanolins [1]) betrifft, ist nach den Untersuchungen Liebreichs[2]) von grosser Bedeutung die Anwendung desselben als dermatologisches Präparat in der Medizin. Da es (wie oben erwähnt wurde) die Fähigkeit besitzt, Wasser aufzunehmen, dem Ranzigwerden nicht unterliegt und andererseits sich gegenüber den meisten Arzneistoffen indifferent verhält, bildet es eine höchst wertvolle Salbengrundlage, die an Bedeutung auch noch dadurch gewinnt, da sie das Eindringen der inkorporierten Arzneistoffe in die Haut weit mehr fördert als andere Fette. Auch ist das Lanolin ein vortreffliches Extinktionsmittel für Quecksilber[3]).

Weiters findet das Lanolin vielfach Verwendung in der Kosmetik zur Darstellung sogenannter Kühlsalben (in Crêmes); diese Salben

---

[1]) Ueber die Anwendung des Wollfettes (Oesipum) als Heilmittel etc. im Altertum siehe Vulpius, Husemann loc. cit.

[2]) Vortrag gelegentlich einer Festsitzung der Berliner medizinischen Gesellschaft 28. Oktober 1885. Chem. Centralbl. 1886, 47.

[3]) Z. B. soll nach Chem. Ind. 1894, 154 eine Sublimat-Lanolinsalbe (1:1000) bohnengross in die Kopfhaut eingerieben in wenigen Minuten auf der Zunge einen metallischen Geschmack erkennen lassen.

rufen durch Verdunstung des Wassers auf der Haut eine Kältewirkung hervor[1]).

Dasselbe kann auch für andere kosmetische Zwecke Anwendung finden; zu diesem Zwecke wird z. B. nach J. Quaglio[2]) das Lanolin zunächst mit einem es nur teilweise lösenden Lösungsmittel (wie z. B. Alkohol etc.) vermischt, die erhaltene Emulsion mit Magnesia (gebrannter oder basischer kohlensaurer) versetzt und dann das Lösungsmittel, unter andauerndem Rühren, verdunstet.

Dieses so erhaltene, völlig gleichmässige, lockere, fettreiche Gemisch, „Lanolinmagnesia" genannt, lässt sich leicht mit Pudermaterial zu „Lanolinpuder" vermischen.

Nebst der oben angedeuteten Verwendung dient das gereinigte Wollfett auch zur Herstellung feinerer Toiletteseifen und überfetteter

---

[1]) Zur Illustration der mannigfachen Verwendung des gereinigten Wollfettes (Lanolin) für medizinische und kosmetische Zwecke seien im Folgenden einige Präparate, die mit dem Adeps lanae der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei fertiggestellt wurden, erwähnt:

Ung. Refrigerans (Cold-Cream).
Ung. Hydrargyri cineri (Ph. A. VII.)
Ung. Refrigerans plumb. acetici.
Ung. Refrigerans zinci benzoinat.
Kühlsalbe bei Verbrennungen als Salbengrundlage:
10,0 Adipis benzoinati.
20,0 Adipis lanae „N.W.K."
30,0—50,0 Aq. calcis.
Adeps lanae N.W.K. Ichtyol-Ammon (5 u. 10%) (Hebra).
Ung. Ichtyol salicylat.
„Alapurin". Acid carbolic. 5% (Hebra).
Ung. Hydrargyri sublimat. contra Eczema.
Ung. Sublimat in baculis.
„Alapurin" Crême (feinste Toilette-Crême) aus „Alapurin" emuls. und Vaseline.
Zinkichtyolaugensalbe mit Alapurin emuls. bereitet (v. Reuss).
10% Stearinzinksalbe aus Adeps lanae N.W.K. emuls. (Kaposi).
Adeps lanae N.W.K. Airol 5% (Hebra).
Adeps lanae N.W.K. (Hebra):
Sulfur praecipit.
Calcium carbonic. } āā 5%.
Pix liquida
Adeps lanae N.W.K. Zinc. oxydat. 10% (Hebra).
Ung. Salicylat. in baculis.
Ung. Chrysarobini in baculis.
Diverse Pflaster und Lanaseifen aus N.W.K.

[2]) D.R.P. Nr. 50410. Wagners Jahresb. 1890, 1161.

Seifen [1]); und durch die Entdeckung Roharts, nach welcher das Wollfett Schwefelwasserstoff absorbiere, sowie seine Verseifbarkeit (?) durch Schwefelalkalien wurde (nach Borchers), vielleicht ein neuer Weg

[1]) Chem. Ind. 1894, 155 und Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, 100. Die Firma M. Deetzen u. Cie. in Leipzig bringt Toilletteseife mit Zusatz von Adeps lanae als Lanaseife in den Handel; Alapurin, Lanolin, Vellolin finden ebenfalls als Zusatzfette in der Seifenfabrikation Verwendung. Ueber die Anwendungsweise zu diesem Behufe schreibt ein Deutsches Seifenfachblatt folgendes:

„Die Verwendung des Adeps lanae (Lanolinum) technicus zur Seifenfabrikation ist noch nicht so allgemein, wie es im Interesse der guten Sache zu wünschen wäre. Die Frage der Herstellung von Seifen, welche auf die menschliche Haut eine wohlthuende Wirkung ausüben, ist durch das Adeps lanae (Lanolin) so gut wie gelöst.

Die Eigenschaft des gereinigten Wollfettes, eine enorme Wasseraufnahmefähigkeit zu besitzen, ist bei der Verwendung für Seifen gleichfalls als Vorteil zu betrachten. Was die Art und Weise der Anwendung in der Seifensiederei anbetrifft, so muss gesagt werden, dass diese noch oft falsch geschieht.

Wenn auch das Wollfett unverseifbar ist, so sind Laugen — besonders hochgradige — doch imstande eine teilweise Zersetzung herbeizuführen, und diese Zersetzungen äussern sich in einem Dunklerwerden der Farbe und in einem Klebrigwerden der Seifen.

Es versteht sich aus diesem Grunde ganz von selbst, dass man nicht etwa das Adeps lanae dem Fettansatz beimischen und erst nachher die zur Verseifung nötige Laugenmenge zugeben darf, vielmehr darf der Zusatz des Adeps lanae erst zur fertigen Seife erfolgen.

Kaltgerührte Kokosseifen vertragen einen Zusatz bis zu 10%. Schon bei 5% macht sich die Gegenwart des Wollfettes bei den Seifen sehr angenehm bemerkbar. Die bekanntlich beim Waschen stets ein spannendes Gefühl zurücklassenden Kokosseifen auf kaltem Wege zeigen diesen Uebelstand nicht mehr und machen die Haut geschmeidig.

Wenn hie und da Klagen laut wurden, dass 10% Adeps lanae-Zusatz die Seifen weich machen, so sind dieselben ungerechtfertigt und lediglich auf ein schlechtes Laugenverhältnis zurückzuführen.

Bei den mit Adeps lanae überfetteten Seifen muss man doppelt vorsichtig bei Feststellung des Laugenverhältnisses sein, denn zu wenig Lauge macht weich, zu viel Lauge macht die Seife dunkler, wegen des zersetzenden Einflusses, den ein Laugenüberschuss auf Adeps lanae ausübt.

Am zweckmässigsten und richtigsten ist es, das entsprechende Laugenquantum dem Kokosöl, wie gewöhnlich, zuzurühren und erst kurz vor Beendigung des Rührens — der Fachmann erkennt dies an dem vorübergehenden Dünnflüssigerwerden — das Adeps lanae zuzusetzen. Man rührt dann noch einige wenige Minuten und giesst in Formen. Die Zusätze sollen sich in Grenzen von 5—10% bewegen.

Bei pilierten Seifen ist die Methode eine noch einfachere. Den trockenen Seifenspänen gibt man das mit etwas wohlriechendem Wasser befeuchtete Adeps

zur Darstellung haltbarer Schwefelseifen bekannt. Die so erhaltene schäumt sehr wenig und besitzt einen schwachen, unangenehmen Seifengeruch.

Zum Schluss sei noch ein Verfahren zur Herstellung von braunem Schwefellanolin angegeben. A. Seibels[1]) erhitzt Lanolin mit etwa 20% Schwefel auf 120°, wobei Schwefel sich zum grössten Teil auflöst, und giesst von dem geschmolzenen Rest des Schwefels ab und erhitzt weiter auf 230°, wobei unter Bräunung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff das Schwefellanolin entsteht, welches sich wie das Lanolin bezw. Wollfett mit einer grossen Menge Wasser zu einem haltbaren Gemisch verreiben lässt, welches zu verschiedenen Zwecken dienen kann, so z. B. als Zusatz von Seifen und als Raupenleim etc.

---

lanae zu und lässt sie eine Knetmaschine passieren; die Seife zeigt dann weder Streifen noch Nester, sondern ist tadellos homogen.

Mehr als 10% Adeps lanae dürfen einer Grundseife nicht zugemischt werden."

[1]) D.R.P. Nr. 56491. Wagners Jahresb. 1889, 1165.

Ueber anorganische Colloïde.

Von

Dr. **Alfred Lottermoser.**

Privatdozent an der technischen Hochschule in Dresden.

Schon in der Mitte dieses Jahrhunderts wurde von verschiedenen Forschern die Beobachtung gemacht, dass Niederschläge, welche unter gewöhnlichen Bedingungen in Wasser so schwer löslich sind, dass sie unter Umständen zur gewichtsanalytischen Bestimmung benutzt werden können, unter ganz bestimmten Bedingungen ihre Unlöslichkeit verlieren und mit reinem Wasser eine eigentümliche Art von Pseudolösung bilden. Gleichzeitig entging diesen Beobachtern nicht die Thatsache, dass diese Flüssigkeiten durch manche Elektrolyte, und zwar oft minimale Mengen derselben, den scheinbar gelösten Stoff ausscheiden, und zwar bei den beobachteten Substanzen in gallertartiger Form, dass sie coaguliert werden. Schon dieser Umstand wies darauf hin, dass es sich um Lösungen im eigentlichen Sinne des Wortes, wie z. B. der Salze in Wasser nicht handeln konnte. Diese Forscher beschränkten sich aber darauf, die beobachteten Erscheinungen zu beschreiben, und gingen nicht näher der Ursache derselben nach. Da war es Graham, der durch seine klassischen Untersuchungen über die Diffusion gelöster Stoffe durch Membranen den Unterschied zwischen solchen, welche durch die Membran in reines Wasser diffundieren, und solchen, welchen diese Fähigkeit fehlt, feststellte. Zu den ersteren gehören die meisten löslichen Körper, wie Salze, Säuren und Basen, also alle Elektrolyte und auch viele Nichtelektrolyte, wie Zucker, Harnstoff u. s. w., während die letzteren, von denen Graham selbst viele durch Anwendung der Dialyse, wie er den Vorgang der

Trennung beider nannte, darstellte, hauptsächlich auf bestimmte Körperklassen beschränkt sind. Die ersteren nannte er Krystalloïde, die anderen Colloïde. Graham hat nun gefunden, dass jedes pseudogelöste Colloïd auch eine unlösliche Form besitzt, und er hat für diese beiden Formen die Bezeichnungen Hydrosol und Hydrogel vorgeschlagen, um zu bezeichnen, dass der gelöste (sol) Körper durch Fällung mit Elektrolyten in den coagulierten, gelatineartigen (gel) Körper übergeht. In neuerer Zeit ist es aber gelungen, einige dieser Colloïde aus ihren Pseudolösungen, wenn nur das richtige Fällungsmittel angewendet wird, so abzuscheiden, dass sie die Fähigkeit, mit reinem Wasser wieder eine Pseudolösung zu bilden, nicht einbüssen. Man könnte dann vielleicht von einem flüssigen und einem festen Hydrosol und von dem Hydrogel, dem unlöslichen, amorphen Körper reden. Ich bin der Ueberzeugung, dass es gelingen muss, jeden bei chemischen Reaktionen sich in amorphem Zustande bildenden Niederschlag in eine pseudolösliche Form überzuführen, so dass vielleicht gerade diese Eigenschaft als ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen amorphen und krystallinischen Körpern angesehen werden kann, da die letzteren wahre Lösungen bilden und im stande sind, durch die Membran in reines Wasser zu diffundieren, während amorphe Körper nie wahre Lösungen geben. Es ist aber die Fähigkeit, colloïde Pseudolösungen zu bilden, nicht dem Wasser allein eigen, sondern sie kommt, wie schon Graham gezeigt hat, auch anderen Flüssigkeiten zu, ja sogar Glasflüsse zeigen diese Eigenschaft, welche sie nicht einmal beim Erstarren derselben verlieren, und welche schon längst benutzt wird zur Gewinnung gefärbter Gläser.

I. Hydroxyde.

1. Kieselsäure.

Die zuerst als Hydrosole dargestellten Körper sind die Kieselsäure und die Hydrate der Metalle der Eisengruppe. Im Jahre 1853 fand H. Kühn eine lösliche Kieselsäure[1]). Er stellte dieselbe dar, indem er Wasserglaslösung, die höchstens 3% Silicium enthielt, mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 bis 1,13 im Ueberschusse unter Umrühren versetzte und den Ueberschuss der Säure nicht ganz vollständig durch erneuten Zusatz von Wasserglaslösung abstumpfte, indem

[1]) J. pr. Chem. [1] **59**, 1.

er von letzterer gerade soviel zusetzte, dass noch kein Opalisieren der Flüssigkeit eintrat. Dann erwärmte er vorsichtig die Flüssigkeit bis auf höchstens 25°, wodurch sehr bald Gerinnung zu einer ganz lockeren Gallerte eintrat. Diese füllte er dann möglichst schnell, um ein Zusammenballen derselben zu verhindern, in eine Röhre, die einseitig mit einem etwas weitmaschigen baumwollenen Zeuge als Filter verschlossen war, und befreite dieselbe durch fortdauerndes Aufgiessen von reinem Wasser, ohne dass dabei der Niederschlag auch nur teilweise trocken gelegt wurde, von allen anhaftenden Salzen. Dieser so vorbereitete Niederschlag löste sich dann bis auf einen kleinen Rückstand nach 12- bis 16stündigem Kochen in reinem Wasser zu einer Pseudolösung auf. Dieselbe wurde von Kühn bis zu einem Gehalte von 6% an Kieselsäure eingekocht, ohne dass dabei das Hydrogel ausgefallen wäre. Im durchfallenden Lichte zeigt sich dieses Hydrosol vollständig klar, im auffallenden dagegen milchweiss mit gelbroter Fluorescenz. Im Vakuum über Schwefelsäure war noch eine weitere Konzentrierung des Hydrosols bis zu einem Gehalte von 10% an Kieselsäure möglich, dasselbe hatte dann eine ölige Beschaffenheit angenommen. Das Hydrosol scheidet nach Kühns Beobachtung durch Zusatz von Schwefelsäure oder durch Gefrierenlassen die Kieselsäure als Gallerte aus (geht also in das Hydrogel über), welche sich in reinem Wasser nicht wieder auflöst. Auch Graham hat im Jahre 1861 ein von ihm dargestelltes Kieselsäurehydrosol beschrieben[1]). Er gewann es, wie alle seine Hydrosole, durch Dialyse. Eine nicht zu konzentrierte Lösung von Wasserglas goss er in verdünnte Salzsäure ein, wobei kein Niederschlag, also wohl schon das Hydrosol der Kieselsäure gemengt mit Chlornatrium und Salzsäure entsteht. Durch Einbringen dieser Flüssigkeit in den Dialysator, ein Gefäss, welches einseitig mit einer Pergamentmembran geschlossen ist und in ein grösseres mit reinem Wasser gefülltes Gefäss eingehängt wird, so zwar, dass die Pergamentmembran die Scheidewand beider Flüssigkeiten bildet, konnte Graham dieselbe fast vollkommen, nach öfterem Erneuern des reinen Wassers, in welches die Salze diffundieren, von diesen befreien. Das so gewonnene Kieselsäurehydrosol bildet eine im durchfallenden wie auffallenden Lichte vollständig klare Flüssigkeit, welche sich durch Einkochen beträchtlich konzentrieren lässt, beim Stehen aber schon nach einigen Tagen von selbst coaguliert, also das Hydrogel ausscheidet. Sie ist aber

[1]) Ann. **121**, 36. Philosoph. Transakt. **1861**, 183.

um so beständiger, je länger sie dialysiert wird, je geringere Mengen von Elektrolyten in ihr enthalten sind. Das reine Hydrosol reagiert schwach sauer und zwar so, dass 100 g der in demselben enthaltenen Kieselsäure durch 1,85 g KOH neutralisiert werden. Graham ist der Ansicht, dass die so entstehende neutrale Flüssigkeit das Hydrosol eines kieselsauren Salzes, ein Collisilikat, wie er es bezeichnet, enthält. Dieses Hydrosol ist haltbarer als das Hydrosol der freien Säure, das letztere wird aber auch durch Zusatz geringer Mengen Salzsäure beständiger. Durch minimale Mengen von kohlensauren Salzen tritt sofort, ja sogar beim Durchleiten einiger Blasen Kohlensäure nach einiger Zeit Ausscheidung des gallertartigen Hydrogels der Kieselsäure ein, nicht dagegen durch Säuren und andere neutrale oder saure Salze, eine Eigenschaft, welche das Grahamsche Hydrosol der Kieselsäure scharf von dem Kühnschen unterscheidet, welches ja, wie schon erwähnt, durch Schwefelsäure in das Hydrogel übergeführt wird. Weitere Eigenschaften des Grahamschen Hydrosols sind, mit Leimlösung ein flockiges Gel zu geben, welches Kieselsäure und Leim enthält; auch Caseïn erzeugt in demselben ein Gel. Es verhält sich also dasselbe in dieser Beziehung ganz wie die Gerbsäure, welche ja auch als Colloïd bekannt ist. Eine sehr interessante und dabei ausserordentlich einfache Bildungsweise des Kieselsäurehydrosols hat Grimaux[1]) im Jahre 1884 beschrieben. Durch Verseifung einer geringen Menge (8 g) des Kieselsäuremethylesters mit viel Wasser (200 ccm) und nachheriges Abdestillieren des entstandenen Methylalkohols entsteht ein vollkommen reines Kieselsäurehydrosol, welches dem von Graham beschriebenen vollkommen gleicht, aber eine grössere Beständigkeit als dieses besitzt. Zwar tritt auch hier nach mehreren Wochen spontane Gelbildung ein, von Kohlensäure wird dasselbe aber im Gegensatz zum Grahamschen weder in der Kälte noch in der Wärme gelatiniert. Durch Kochsalz und Kaliumsulfat tritt in der Wärme zwar Coagulation ein, es sind aber sehr bedeutende Mengen dieser Salze erforderlich.

2. Ferrihydroxyd.

Auch das Hydrosol des Eisenoxydhydrates ist schon sehr früh bekannt geworden. Im Jahre 1855 beschrieb Péan de Saint-Gilles[2]) ein von ihm auf folgende Weise dargestelltes Eisenoxyd-

[1]) Compt. rend. **98**, 1434.
[2]) J. pr. Chem. [1] **66**, 137.

hydrosol: durch sehr langes Kochen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd geht die ursprünglich braunrote Farbe desselben allmählich in eine ziegelrote über und ihr Geschmack, welcher zuerst metallisch zusammenziehend war, hat dem nach reiner Essigsäure Platz gemacht. Schon hieraus geht hervor, dass eine Spaltung des essigsauren Eisenoxydes in Essigsäure und Eisenoxydhydrat, d. h. eine Hydrolyse stattgefunden hat. Das so entstandene Hydrosol lässt sich nun durch längeres Erhitzen zum Sieden unter Ersatz des verdampfenden Wassers von der Essigsäure befreien und bildet eine im durchfallenden Lichte vollkommen klare tiefbraune Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte eine starke braunrote opalescierende Trübung zeigt. Durch eine Spur Schwefelsäure oder eines Alkalisalzes derselben wird sofort das Hydrogel gebildet und der entstandene Niederschlag ist selbst in konzentrierten Säuren in der Kälte unlöslich. Giesst man dagegen umgekehrt das Hydrosol in Salz- oder Salpetersäure ein, so entsteht ein körniger, ziegelroter Niederschlag, welcher mit reinem Wasser wieder das Hydrosol bildet (also ein festes Hydrosol darstellt). Aber noch auf anderem Wege stellte Péan de Saint-Gilles dieses Hydrosol dar. Er fand nämlich, dass frisch gefälltes und rein ausgewaschenes Ferrihydrat nach langem Erhitzen mit Wasser in ebendiese ziegelrote Form übergeht, welche sofort bei Zusatz minimaler Mengen Essig-, Salpeter- oder Salzsäure mit Wasser ein Hydrosol bildet. Graham hat in derselben Abhandlung über das Hydrosol der Kieselsäure auch ein allerdings von dem von Péan de Saint-Gilles in vieler Hinsicht sich unterscheidendes Hydrosol des Eisenoxydhydrates beschrieben. Er gewann dasselbe durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in einer Ferrichloridlösung und Dialyse der so gewonnenen tiefbraunen Flüssigkeit, wodurch dieselbe nahezu von dem Ferrichlorid befreit wird. Das Hydrosol zeigt fast keine Chlorreaktion mehr, lässt aber oft schon auf dem Dialysator das Hydrogel spontan entstehen. Die Bildung des Gels tritt ebenso ein durch Zusatz von Säuren, Alkalien und Salzen, ausgenommen durch Salz-, Salpeter- und Essigsäure. Ja, ein geringer Zusatz von Salzsäure macht das Hydrosol sogar haltbarer, so dass spontane Bildung des Hydrogels nicht eintritt. Das gebildete Gel löst sich leicht in verdünnten Säuren auf, unterscheidet sich also auch in dieser Beziehung scharf von dem von Péan de Saint-Gilles. Graham bezeichnete deshalb dieses als Metaferrihydrat. Im Jahre 1871 veröffentlichte Krecke eine Arbeit[1]), in welcher er Be-

[1]) J. pr. Chem. [2] **3**, 286.

obachtungen mitteilte, dass salzsäurefreie Lösungen von Ferrichlorid, sobald dieselben nicht mehr als 1% $FeCl_3$ enthalten, beim Erhitzen eine Hydrolyse unter Bildung des Hydrosols des Ferrihydrates erleiden. Die Temperatur, bei welcher diese Hydrolyse eintritt, hängt von der Konzentration der Lösung ab: sehr stark verdünnte Lösungen werden im Dunkeln schon bei 20°, im Sonnenlichte bei noch niedrigerer Temperatur hydrolysiert. Die Umwandlung tritt aber nicht vollständig ein, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand, welcher von der Dauer der Erhitzung und der Höhe der Temperatur abhängt, so zwar, dass sich die Menge des gebildeten Ferrihydrosols ungefähr proportional der Höhe dieser beiden Faktoren hält. Es beruht auf dieser Beobachtung ein sehr instruktiver Versuch. Wenn man nämlich in ungefähr 1 bis 2 l siedenden Wassers tropfenweise eine säurefreie Lösung von Ferrichlorid einbringt, so bildet sich sofort eine tiefbraune Flüssigkeit, an welcher sich alle Reaktionen des Ferrihydrosols zeigen lassen. Das nach Krecke gewonnene Hydrosol wird durch Zusatz starker Säuren und deren Salze in das Hydrogel übergeführt, Essigsäure zeigt hingegen diese Wirkung nicht. Ebensowenig wirkt ein Zusatz von geringen Mengen Chlorammonium- und Chlorkaliumlösung gelbildend, da dieselben mit dem noch nicht hydrolysierten Ferrichlorid Doppelsalze geben; erst wenn mehr von diesen Salzen, als zur Bildung der Doppelsalze erforderlich ist, angewandt werden, tritt auch hier Gelbildung ein. Auch der englische Forscher Wright[1]) hat bei seinen Arbeiten über Ferrihydroxyd eine merkwürdige Bildung eines Hydrosols beobachtet. Nach Uebersättigen einer Ferrichloridlösung mit Ammoniak und Verdampfen der Flüssigkeit samt Niederschlag zur Trockene zerfällt nämlich die zurückbleibende rotbraune Masse durch Wasser in ein zartes Pulver, welches zum Teile beim Versuche, es zu filtrieren, durchs Filter geht. Das Filtrat zeigt dann eine hellrote Farbe und in gewissem Lichte einen purpurnen Schein, welches Verhalten auf Bildung eines Hydrosols hinweist. Endlich hat noch E. A. Schneider im Jahre 1890 eine interessante Bildung des Ferrihydrosols beschrieben[2]). Er beobachtete, dass auch Lösungen von Aluminiumchlorid und -nitrat im stande sind, ein wenig frisch gefälltes und ausgewaschenes Ferrihydrat aufzunehmen, was ja schliesslich in Analogie zur Löslichkeit des Ferrihydrates in Ferrichloridlösung nicht verwunderlich ist. Merkwürdig dabei ist aber, dass das

[1]) Journ. of the chem. Soc. **1883,** 163.
[2]) Lieb. Ann. **257,** 372.

ungelöst gebliebene Ferrihydrat mit reinem Wasser ein dunkelbraunes Hydrosol gibt, nachdem die beigemengten Salze durch Abfiltrieren und Waschen des Niederschlages mit wenig Wasser möglichst entfernt worden sind. Das Hydrosol ist im durchfallenden Lichte vollkommen klar, im auffallenden dagegen erscheint es trübe und fluorescierend. Ein Tropfen Schwefelsäure scheidet aus demselben sofort das Hydrogel ab. Dieses Verhalten und auch das Aussehen des Hydrosols lässt gewiss den Schluss berechtigt erscheinen, dass dasselbe mit dem von Péan de Saint-Gilles dargestellten Hydrosol des Metaferrihydrates identisch ist. Für die Bildung eines Hydrosols des Ferrihydrates hat Grimaux[1]) 1884 ein ganz analoges Verfahren wie für die Darstellung des Kieselsäurehydrosols, nämlich die Verseifung der Alkoholverbindung (hier des Ferriäthylates) durch Wasser angegeben. Durch Einwirkung von 1,40 g Natrium gelöst in 25 ccm absolutem Alkohol zu Aethylat auf 2,25 g Ferrichlorid, ebenfalls in 25 ccm absolutem Alkohol entsteht unter Abscheidung von Chlornatrium eine tiefbraune (rouge brun très foncé) Flüssigkeit, eine Lösung des Ferriäthylates in Alkohol, aus der durch Verjagen des Alkohols in dem Wasserbade das Aethylat als schwarze Masse, welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, erhalten werden kann. Die alkoholische Lösung desselben wird durch geringe Mengen Wasser unter Abscheidung eines dicken braunen Niederschlages zersetzt. Daher kommt es auch (und dies habe ich des öfteren bei Wiederholung dieses Versuches erfahren müssen), dass die Bildung des Ferriäthylates nur mit wasserfreiem Ferrichlorid und ebensolchem Alkohol gelingt. Wird dagegen die Ferriäthylatlösung mit einem Male in eine grosse Menge destillierten Wassers eingegossen, so resultiert das von Graham beschriebene Ferrihydroxydhydrosol. Grimaux hat die Gelatinierung desselben durch Salze und Säuren untersucht und hat die Angaben Grahams über dieses Verhalten vollkommen bestätigt gefunden. Weiter hat er dann den Einfluss der Verdünnung auf die Gelbildung sowohl durch Elektrolyte als auch durch Wärme untersucht, und hat beobachtet, dass mit steigender Verdünnung des Hydrosols die Coagulation durch Elektrolyte verzögert wird, und dass mit wachsender Verdünnung zur Erreichung der Gelbildung auch zunehmend höhere Temperatur erforderlich ist.

Mit Hilfe dieser von Grimaux angegebenen Methode hoffe

[1]) Compt. rend. **98**, 105.

ich noch eine Reihe anderer Metallhydroxyde in colloïdalem Zustande (die auf anderen Wegen nicht zu erhalten sind) gewinnen zu können.

3. Aluminiumhydroxyd.

Ganz ähnlichen Verhältnissen wie beim Ferrihydrat begegnen wir auch beim Aluminiumhydroxyd. Der erste, welcher ein Aluminiumoxydhydrosol darstellte, war Crum. Die Veröffentlichung seiner Beobachtungen fällt in das Jahr 1854 [1]). Zunächst gelang es ihm, auf ziemlich umständliche Weise ein in Wasser lösliches, basisches Aluminiumacetat $\left(Al\begin{matrix}OH\\(OCOCH_3)_2\end{matrix}\right)$ darzustellen. Zu dem Zwecke gewann er durch doppelte Umsetzung nach der Gleichung

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ba(OCOCH_3)_2 = 3BaSO_4 + 2Al(OCOCH_3)_3$$

neutrales essigsaures Aluminium, welches beim Verdunsten seiner Lösung in dünner Schicht auf Glasplatten bei 38° das 2fachsaure Aluminiumacetat gibt. Beim Erhitzen dessen stark verdünnter Lösung im geschlossenen Kolben auf dem Wasserbade tritt nach langer Zeit Hydrolyse in freie Essigsäure und das Hydrosol des Aluminiumhydrates ein, eine Reaktion, die ganz der von Péan de Saint-Gilles zur Bildung des Ferrihydrosols benutzten analog ist. Aus diesem Hydrosol kann durch Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers die Essigsäure ohne Veränderung desselben verjagt werden, unter der Bedingung, dass es nicht mehr als 1 Teil Thonerde auf 400 Teile Flüssigkeit enthält. Durch Zusatz von Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, tritt Bildung des Hydrogels ein, Salz- und Salpetersäure wirken weniger energisch als z. B. Schwefelsäure. Das gebildete Gel löst sich nicht in einem Ueberschusse der Säuren auf. Auch die Salze der Schwefelsäure wirken genau wie diese Säure selbst, die Alkalisalze der übrigen Säuren, namentlich der Essigsäure hingegen, bilden nur in grossem Ueberschusse zugesetzt Niederschläge, die sich aber in reinem Wasser wieder zu einer Pseudolösung umsetzen. Es hat sich also hierbei ein festes Hydrosol gebildet. Dieses von Crum dargestellte Hydrosol der Thonerde wirkt Farbstoffen gegenüber nicht als Beizmittel. Nach dem Verfahren zur Darstellung seines Ferrihydrosols hat Graham auch ein Thonerdehydrosol gewonnen, welches in vieler Hinsicht von dem Crumschen abweicht. Es bildet sich durch Lösen frisch gefällten und gut ausgewaschenen Thonerdehydrates in Aluminiumchloridlösung

[1]) Lieb. Ann. **89**, 168.

und Dialyse der Flüssigkeit. Auch dieses Hydrat scheidet ebenso wie das des Eisens sein Hydrogel schon auf dem Dialysator aus, ehe alles Chlor in das Wasser übergegangen ist. Es unterscheidet sich aber von dem des Eisens durch seine viel grössere Unbeständigkeit Elektrolyten gegenüber. Durch alle Säuren, Alkalien und Salze, ja selbst Ammoniak wird das Hydrogel gebildet, und sogar beim Eingiessen eines Hydrosols von einem Gehalt von 2 bis 3 % Thonerde in ein Glas, welches nicht vorher mit destilliertem Wasser ausgespült worden ist, tritt Ausscheidung des Gels ein. Diese Unbeständigkeit unterscheidet das Grahamsche Hydrosol scharf von dem Crumschen, ebenso die Eigenschaft Farbstoffen gegenüber als Beizmittel zu wirken. Das gebildete Gel löst sich in einem Ueberschusse der fällenden Säure leicht auf. Graham bezeichnet deshalb das Crumsche Hydrosol als Metathonerdehydrat, in Analogie zu seiner Bezeichnungsweise für das Ferrihydroxyd von Péan de Saint-Gilles.

4. Chromhydroxyd.

Auch das Hydrosol des Chromhydroxyds hat Graham durch Lösen reinen Chromhydroxydes in Chromchloridlösung und Dialyse der Flüssigkeit gewonnen. Er erhielt so ein tiefgrün gefärbtes Hydrosol, das sich Elektrolyten gegenüber genau wie das Thonerdehydrosol verhält, mit dem Unterschiede, dass es etwas beständiger als letzteres ist.

5. Titan-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyd.

In einer im Jahre 1864 veröffentlichten Abhandlung [1]) hat Graham noch weitere colloïdale Hydrate beschrieben; so entsteht das Hydrosol der Titansäure, wenn aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällte Titansäure in der Kälte in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung einige Tage dialysiert wird; es diffundiert dann die Salzsäure ins Wasser und das Hydrosol der Titansäure bleibt im Dialysator zurück. Jedoch ist hiebei Bedingung, dass dasselbe nur 1 % an Titansäure enthält, da anderenfalls spontane Bildung des Hydrogels eintreten würde.

Das Zirkoniumhydroxyd in den colloïdalen Zustand überzuführen, ist mir leider trotz mehrfacher Versuche bis jetzt nicht gelungen. Dasselbe ebenso wie das Titanhydroxyd, nämlich durch Hydrolyse einer verdünnten Chloridlösung zu gewinnen, ist wegen der schon viel stärker ausgeprägten basischen Eigenschaften des Zirkoniums nicht möglich.

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [4] **3**, 127.

Eine auch sehr stark verdünnte Zirkoniumchloridlösung erleidet keine Hydrolyse. Ebensowenig konnte ich durch Behandeln des frisch gefällten Hydrates mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen von Salzsäure, also Anätzung desselben, eine Manipulation, die zur Darstellung mancher Colloïde gedient hat, das gewünschte Ziel erreichen.

Eine eigenartige Methode zur Darstellung des colloïdalen Thoriumhydroxydes ist von Cleve[1]) angegeben worden. Dieser Forscher hat durch Glühen des Thoriumoxalates reines Thoriumoxyd gewonnen. Nachdem er dieses dann auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure abgeraucht hatte, wobei äusserlich an dem Oxyde keine Veränderung wahrzunehmen ist, konnte er beobachten, dass nach dieser Behandlung das Oxyd mit Wasser eine milchweisse Flüssigkeit, welche alle Eigenschaftea eines Hydrosols besass, ergab.

Auch diese Methode führt bei analoger Behandlung des aus dem Zirkoniumoxalate gewonnenen Oxydes nicht zur Gewinnung des colloïden Zirkoniumhydroxydes.

6. Wolfram- und Molybdänsäure.

In derselben Abhandlung, in der er über die Titansäure berichtete, hat Graham auch das Hydrosol der Wolframsäure beschrieben, welches sich durch eine ungemein grosse Beständigkeit auszeichnet. Es wird gewonnen durch Versetzen einer 5 %igen Natriumwolframatlösung mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure, um alles Natrium zu binden, und Dialyse der erhaltenen Flüssigkeit. Nach 3 Tagen sind dann sämtliche Salze diffundiert und es hinterbleibt das reine Wolframsäurehydrosol. Dasselbe wird von keiner Säure und keinem Salze in das Hydrogel übergeführt, ja es kann sogar zur Trockene verdampft und auf 200° erhitzt werden, ohne die Fähigkeit mit Wasser eine Pseudolösung zu bilden, einzubüssen. Erst beim Erhitzen desselben zur Rotglut tritt diese Umwandlung ein. Es ist daher auch Graham möglich gewesen, mit dem trockenen Hydrosol flüssige Hydrosole von sehr verschiedenem Gehalte zu gewinnen. So hat er Hydrosole von 5; 20; 50; 66,5; 79,8 % Wolframsäure dargestellt, welche die spezifischen Gewichte (19°): 1,0475; 1,2168; 1,8001; 2,396 und 3,243 besitzen. Alle diese Hydrosole geben mit

[1]) Jahresber. Fortschr. d. Chem. **1874**, 161.

Natriumcarbonat Kohlensäureentwickelung und Bildung einer wahren Lösung des Natriumsalzes der Wolframsäure, welches sich unter Umständen krystallinisch ausscheidet.

Das entsprechende Molybdänsäurehydrosol hat Graham auf dem gleichen Wege aber durch Zersetzung des Natriumsalzes mit überschüssiger Salzsäure gewonnen. Dasselbe ist gelb gefärbt und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Hydrosol der Wolframsäure. Ob es aber auch so beständig wie dieses ist, wird von Graham nicht erwähnt. Ich habe an dem Molybdänsäurehydrosol dieselbe Beständigkeit, wie sie das Wolframsäurehydrosol zeigt, feststellen können, z. B. wird es weder von Salzen noch Säuren in das Gel übergeführt. Endlich soll auch eine Bemerkung von Muthmann[1]) nicht unerwähnt bleiben, welcher beobachtete, dass Molybdändioxydhydrat, welches durch Fällen einer Lösung von Molybdäntetrachlorid mit Ammoniak erhalten worden ist, beim Dekantieren mit Wasser plötzlich in sein Hydrosol übergeht.

7. Zinnsäure.

Durch Dialyse einer durch Alkali gerade zersetzten Lösung von Zinnchlorid oder einer mit Salzsäure versetzten Lösung von zinnsaurem Natrium hat Graham endlich auch das Zinnsäurehydrosol dargestellt. Es bildet sich hierbei zunächst eine Gallerte auf dem Dialysator, welche aber mit dem Weggang der Salze sich nach und nach in das flüssige Hydrosol verwandelt. Dieses Hydrosol der Zinnsäure erleidet beim Erhitzen eine Umlagerung in das der Metazinnsäure. Beide sind ausgezeichnet durch ihre Unbeständigkeit Elektrolyten gegenüber, indem sie durch die minimalsten Mengen derselben in die Hydrogele übergeführt werden. E. A. Schneider beschreibt im Jahre 1893[2]) eine Darstellungsmethode des Zinnsäurehydrosols, welche der von Graham angegebenen sehr ähnlich ist. Beim Eingiessen von sehr verdünnter Zinnchloridlösung in verdünntes wässeriges Ammoniak entsteht wohl zunächst ein Niederschlag, welcher sich aber bei weiterem Verdünnen mit Wasser wieder löst. Durch Dialyse hat er dann dieses Zinnsäurehydrosol von den anhaftenden Elektrolyten befreit. Durch Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, wird es in das Hydrogel übergeführt, ebenso durch Salze, dagegen konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure bilden die entsprechen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 983.

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 82.

den Salzlösungen des Zinnoxyds. Endlich hat auch Zsigmondy[1]) im Jahre 1898 eine Beschreibung der Darstellung des Zinnsäurehydrosols gegeben. Bei öfterem Durchleiten von Luft durch eine im Liter ungefähr 0,15 g Zinn enthaltende Zinnchlorürlösung, die mit Hilfe von etwas überschüssiger Salzsäure leicht klar zu erhalten ist, entsteht in 4 bis 5 Tagen durch Oxydation und gleichzeitige Hydrolyse ein gallertartiger Niederschlag von Zinnsäure. Durch Dekantieren und Auswaschen auf dem Filter kann derselbe vollkommen von Salzen befreit werden. Der so vorbereitete Niederschlag bildet dann nach Befeuchten mit wenig Ammoniak durch reines Wasser sofort ein im auffallenden und durchfallenden Lichte vollkommen klares Hydrosol. Auch geringe Mengen Salzsäure oder Aetzalkalien haben ausser Ammoniak diese Wirkung; das letztere bietet aber den Vorteil, dass es durch längeres Erhitzen des Hydrosols zum Sieden leicht entfernt werden kann, ohne dass Gelbildung eintritt. Eine stark verdünnte Lösung von Zinnchlorid erleidet nach einiger Zeit ebenfalls Hydrolyse unter Bildung eines gallertartigen Zinnsäurehydrogels, welches ebenso, wie oben beschrieben, in das Hydrosol übergeführt werden kann. Die beiden beschriebenen Gele zeigen einige Verschiedenheiten in ihrem Verhalten; während das erste von konzentrierter Salzsäure nicht, aber beim Verdünnen auf das doppelte Volumen sofort gelöst, und durch 15%ige Kalilauge ebenfalls nicht, sondern erst beim Verdünnen Lösung bewirkt wird, wird das zweite von konzentrierter Salzsäure sowohl als auch von 15%iger Kalilauge sofort gelöst. Zsigmondy ist der Ansicht, dass es sich hier um Zwischenstufen zwischen Ortho- und Metazinnsäure handle, oder dass Gemenge beider vorlägen.

Das Hydrosol eines anderen Zinnhydrates hat E. A. Schneider erhalten durch Zufügen einer Zinnchlorürlösung zum Hydrosol der von ihm gewonnenen Zinnsäure und Dialyse der Flüssigkeit bei Luftabschluss. Es entsteht auf diese Weise ein gelbes neutrales Hydrosol, welches reduzierende Eigenschaften besitzt, mit Goldchloridlösung z. B. sofort Goldpurpur erzeugt. Schneider hält es für ein Hydrat des Zinnsesquioxyds.

8. Manganhydrat.

Als Anhang zur Besprechung dieser eigentlichen Hydrate sei endlich ein Körper erwähnt, den man vielleicht auch als ein solches

[1]) Lieb. Ann. **301**, 361.

betrachten kann. Im Jahre 1887 wurde derselbe von Spring und de Boeck in einer Arbeit[1]): „Sur un oxyde de manganèse soluble dans l'eau" beschrieben. Die Verfasser machten die Beobachtung, dass ein brauner Niederschlag entsteht, wenn eine neutrale Lösung von Kaliumpermanganat mit einem Reduktionsmittel behandelt wird; derselbe zeigt keine konstante Zusammensetzung und enthält Kalium. Beim mehrmaligen Dekantieren desselben mit Wasser bildet er endlich ein dunkelbraunes Hydrosol. Dasselbe lässt sich nicht filtrieren, ohne dass die Papierfaser gelbildend wirkt, auch sämtliche Elektrolyten scheiden das Hydrogel ab. Eine Analyse des nach Verdunsten der Flüssigkeit zurückbleibenden Körpers ergab für denselben die Formel $Mn_7O_{12} + 4H_2O$.

9. Die den Hydrosolen entsprechenden Organosole.

Ehe ich nun die colloïdalen Hydrate verlasse, möchte ich noch auf einige ihnen angehörende Eigenschaften eingehen, welche Graham an seinen Hydrosolen und Hydrogelen sehr eingehend studiert hat. Alle diese Colloïde können nicht bloss Wasser enthalten, d. h. sie bilden nicht nur Hydrosole und durch Elektrolyten aus diesen gefällt Hydrogele, sondern auch andere Flüssigkeiten, wie Alkohol und Glycerin, ja sogar Aether und Schwefelkohlenstoff können die Rolle des Wassers übernehmen. Besonders eingehend hat Graham diese Verhältnisse an der Kieselsäure studiert[2]). Zur Gewinnung des Alkosols derselben, wie er ihre colloïde Lösung in Alkohol nennt, hat er zwei Wege eingeschlagen. Einmal hat er das Hydrosol der Kieselsäure, mit Alkohol gemischt, der Dialyse in absolutem Alkohol überlassen, wobei das Wasser durch die Membran in den oft erneuerten Alkohol diffundiert, oder er hat diese Mischung zur Entfernung des Wassers unter eine Glocke über geglühte Pottasche oder gebrannten Kalk gestellt. Bedingung hierbei ist allerdings, dass das angewendete Hydrosol nicht mehr als 1 % Kieselsäure enthält, da sonst Bildung des Gels eintritt. Das Alkosol ist bedeutend beständiger als das Hydrosol, es wird weder durch Salze noch durch Zufügen gepulverter unlöslicher Substanzen, wie Quarz und Tierkohle, wie dieses in das Gel verwandelt, es kann zum Sieden erhitzt und ein Teil des Alkohols kann abdestilliert werden, vorausgesetzt, dass die Konzentration

[1]) Bull. de la soc. chim. **48**, 170.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. [4] **3**, 121.

nicht zu hoch steigt, ohne dass eine Veränderung desselben eintritt. Das zugehörige Alkogel hat Graham durch Eintragen des Hydrogels der Kieselsäure in absoluten Alkohol gewonnen; es wird auf diese Weise fast alles Wasser durch Alkohol ersetzt, wie eine Analyse von Graham zeigt: 88,13 % Alkohol, 0,23 % Wasser, 11,64 % Kieselsäure. Von diesem Alkogel wird ein Teil des Alkohols so festgehalten, dass nach Abdestillieren der Hauptmenge desselben der letzte Rest verkohlt. Eine colloïdale Lösung der Kieselsäure in Glycerin hat Graham durch Eintragen des Hydrogels in Glycerin erhalten, nachdem das Wasser abdestilliert worden war. Ein Teil des Hydrogels löst sich nämlich zu dem Glycerosol auf, während auch in dem ungelöst bleibenden Rest das Wasser durch Glycerin ersetzt wird und sich ein Glycerogel bildet. Eine Analyse des letzteren ergab 87,44 % Glycerin, 3,78 % Wasser und 8,95 % Kieselsäure. Ja sogar durch konzentrierte Schwefelsäure hat Graham in dem Gel der Kieselsäure das Wasser ersetzen können, und zwar durch Eintragen des Hydrogels erst in verdünnte bis schliesslich in höchst konzentrierte Schwefelsäure. Er hat so ein Sulfogel gewonnen. Alle diese Gele bilden durch Eintragen in Wasser das ursprüngliche Hydrogel zurück. Aus dem Alkogel endlich hat er durch Einbringen desselben in Aether oder Schwefelkohlenstoff den Alkohol durch diese Flüssigkeiten ersetzt und so eine Aussicht auf immer neue Gele eröffnet, vorausgesetzt nur, dass die neue Flüssigkeit sich mit der ursprünglich im Gel enthaltenen mischt. Ebenso wie durch äusserst geringe Mengen eines Elektrolyten aus den Hydrosolen die Hydrogele gebildet werden, sind die letzteren auch im stande, wieder in die Hydrosole überzugehen. So peptisiert, wie Graham diesen Vorgang bezeichnet, eine sehr geringe Menge Alkali (1 Teil NaOH in 10000 Teilen Wasser) sehr viel Kieselsäurehydrogel (200 Teile) beim Erhitzen auf 100° in 60 Minuten. Zinnsäure wird ebenfalls durch Alkali, aber schon in der Kälte peptisiert; und Zsigmondy hat sein Verfahren, das Hydrosol der Zinnsäure zu gewinnen, geradezu auf dieses Verhalten gegründet. Andere Hydrogele dagegen lassen sich durch Zusatz einer äusserst geringen Menge von Salzäure peptisieren, wie das Aluminium-, Eisenhydroxyd und die Titansäure.

II. Verschiedene Verbindungen.

1. Ferrocyankupfer, Berliner und Turnbulls Blau.

Von Graham sind nun ausser den bisher beschriebenen Hydraten noch einige andere Hydrosole durch Anwendung der Dialyse dargestellt

worden. Frisch gefälltes und rein ausgewaschenes Ferrocyankupfer wird durch etwa ein Viertel seines Gewichtes neutralen oxalsauren Ammons gelöst. Durch Dialyse lässt sich das letztere fast vollständig entfernen und es hinterbleibt das Hydrosol des Ferrocyankupfers, eine dunkle, rötlichbraune Flüssigkeit, welche im durchfallenden Lichte vollkommen klar ist, während im auffallenden ähnlich, wie bei dem Hydrosol des Ferrihydrates von Péan de Saint-Gilles, eine Trübung zu bemerken ist. Aus diesem Hydrosol wird durch alle Elektrolyten das Hydrogel gefällt, nur Essigsäure und oxalsaures Ammon üben diese Wirkung nicht aus.

Auf ganz analoge Weise gelang es Graham, Berliner Blau, gewonnen durch Mischen von Lösungen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium, in das Hydrosol durch Auflösen des voluminösen Niederschlages (Hydrogels) in Oxalsäure oder saurem oder neutralem oxalsaurem Kalium und Dialyse der Lösung überzuführen. Auch dieses Hydrosol wird durch Elektrolyte in das Hydrogel umgewandelt; nur sind hierzu von den Alkalisalzen bedeutend grössere Mengen als von anderen Elektrolyten, z. B. Säuren, erforderlich.

Auch vom Turnbullsblau hat Graham nach Lösen des durch Mischen von Lösungen von Ferrosulfat und Ferricyankalium erhaltenen Niederschlages in Oxalsäure oder 2fach saurem oxalsaurem Kalium durch Dialyse dieser Lösung das Hydrosol gewinnen können.

2. Verbindungen von Metallhydroxyden mit organischen hydroxylhaltigen Körpern.

Endlich hat Graham noch drei merkwürdige Verbindungen von Zucker mit Metallhydroxyden als Hydrosole dargestellt. Bekanntlich entstehen in gemischten Lösungen von Kupferchlorid, Ferrichlorid oder Uranchlorid und Zucker durch Kaliumhydroxyd keine Niederschläge, sondern es bilden sich blaue, braune, oder orangegelbe Flüssigkeiten. Durch Dialyse derselben geht nun Kaliumchlorid und Alkali in das Wasser über und auf dem Dialysator bleiben gefärbte Hydrosole zurück, welche Verbindungen von Zucker mit den entsprechenden Metallhydroxyden enthalten. Wie die meisten Hydrosole werden auch sie durch Elektrolyten in die Hydrogele übergeführt, sind aber für sich sehr beständig.

Andere, mit Hilfe von hydroxylhaltigen organischen Verbindungen in alkalische Lösung gebrachte Metallhydroxyde hat Grimaux[1]) als

[1]) Compt. rend. **98**, 1485.

Colloïde erkannt. So hat er Ferrichloridlösung durch Zufügen von Glycerin, Mannit oder Erythrit mit Natron-, Kalilauge oder Ammoniak versetzen können, ohne dass sich ein Niederschlag gebildet hätte. Gelbildung tritt vielmehr erst durch Zufügen von Salzen in konzentrierter Lösung ein, bei starkem Verdünnen mit Wasser, d. h. Verringern der Menge des Glycerins im Vergleich zur Menge der Lösung, oder durch Erhitzen der Lösung. Dass das in der Flüssigkeit enthaltene Colloïd aus einer Verbindung von Glycerin, Ferrihydrat und Alkalihydrat besteht, hat die Dialyse gezeigt. Grimaux setzte dieselbe solange fort, bis das den Dialysator umgebende Wasser keine Spur Alkali mehr enthielt; trotzdem reagierte die innen enthaltene Flüssigkeit noch stark alkalisch.

In ähnlicher Weise hat Grimaux[1]) auch das Schweizersche Reagenz untersucht und hat gefunden, dass in demselben ein Colloïd enthalten ist. Bei der Dialyse der Lösung geht zuerst mit dem überschüssigen Ammoniak eine bedeutende Menge blauer Salze in das Wasser über, nach 6 bis 7 Tagen lässt sich aber kein Kupfer mehr in dem letzteren nachweisen. Der Dialysator enthält eine blaue Flüssigkeit, welche die Membran nicht durchdringt. Dieselbe lässt bei starkem Wasserzusatz Kupferhydrat ausfallen, ebenso gelatiniert sie durch Zusatz von Säure und vielen Salzen, mit Ausnahme von Chlornatrium und Natriumsulfat. Die im Dialysator zurückbleibende Flüssigkeit ist das eigentliche Lösungsmittel für Cellulose. Hat man nämlich Cellulose in Schweizerschem Reagenz gelöst und dialysiert diese Lösung, so gehen ebenfalls zuerst blaue Salze zugleich mit Ammoniak durch die Membran, das zurückbleibende, viel heller gefärbte Colloïd enthält alle Cellulose. Dieselbe fällt auf Zusatz von Wasser aus, löst sich aber wieder durch einige Tropfen Ammoniak. Zu lange darf aber die Dialyse nicht fortgesetzt werden, sonst geht neuerdings Ammoniak durch die Membran und der Dialysator ist mit einer blauen Gallerte erfüllt, welche auf Zusatz von Ammoniak an dieses nur das Kupferhydroxyd, nicht aber die Cellulose abgibt.

Auch bei einer mit Hilfe von Weinsäure gewonnenen alkalischen Ferrihydratlösung hat Grimaux[2]) ganz ähnliche Verhältnisse wahrnehmen können. So wird z. B. das in diesen Lösungen enthaltene Colloïd durch Salze und auch durch Erhitzen ausgefällt.

Endlich hat derselbe Forscher colloïde Salze durch Zufügen von

[1]) Compt. rend. **98**, 1434.
[2]) Compt. rend. **98**, 1540.

Eisenchloridlösung in bestimmtem molekularen Verhältnisse zu Lösungen von arsensaurem, arsenigsaurem, borsaurem und phosphorsaurem Natrium erhalten, welche sämtlich durch Zusatz von Salzen und Erhitzung gelatiniert werden. Alle diese komplizierten colloïdalen Salze werden durch sehr lange fortgesetzte Dialyse unter Abscheidung eines Gels zersetzt, indem aus den die Hydrosole bildenden Salzen lösliche Salze in das Wasser diffundieren.

III. Sulfide.

Ausser diesen interessanten Colloïden, deren genaue Kenntnis wir in erster Linie Graham zu verdanken haben, sind in neuerer Zeit fast sämtliche Schwermetallsulfide, die man ja früher nur als unlösliche Niederschläge kannte, in Hydrosole übergeführt worden. Zunächst war es Hans Schulze, welcher im Jahre 1882 zwei Arbeiten veröffentlichte, in welchen er die Darstellung und Eigenschaften der Hydrosole des Arsensulfids [1]) und des Antimonsulfids [2]) beschrieb. Wenn in eine neutrale Lösung von Arsentrioxyd in Wasser Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so entsteht kein Niederschlag von Arsensulfid, sondern die Flüssigkeit nimmt nur eine im durchfallenden Lichte rötlichgelbe, bei starker Verdünnung gelbe Farbe an und zeigt im auffallenden Lichte eine starke gelbrote Fluorescenz. Es hat sich also das Hydrosol des Arsentrisulfids gebildet. Nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit entsteht ein dünnes Häutchen des Hydrogels, welches aber leicht durch Filtration entfernt werden kann, ohne dass das Hydrosol verändert würde. Ebenso kann dasselbe unbeschadet seiner Beständigkeit zum Sieden erhitzt werden, wobei allerdings nach und nach durch Hydrolyse des Sulfids Schwefelwasserstoff entweicht und in demselben Masse Arsentrioxyd zurückgebildet wird. Das letztere lässt sich aber leicht durch Dialyse von dem Sulfide trennen, so dass man auf diese Weise das reine Hydrosol gewinnen kann. Ist hierdurch schon der colloïdale Charakter des Arsensulfids bewiesen, so erkennt man denselben ebenso an dem Verhalten der Flüssigkeiten Elektrolyten gegenüber. Fast alle Elektrolyte, mit Ausnahme von sehr schwachen organischen Säuren, bewirken Umwandlung des Hydrosols in das Gel, auch ein Zusatz von Tierkohle zum Hydrosol hat denselben Erfolg. Beim Abdestillieren des Wassers unter gewöhnlichem oder verminderten Drucke, ebenso beim freiwilligen Verdunsten des-

[1]) J. pr. Chem. [2] **25**, 431.
[2]) J. pr. Chem. [2] **27**, 320.

selben bleibt unlösliches Arsensulfid zurück. An dem Hydrosol des Arsensulfids hat nun Schulze zum ersten Male versucht, eine Gesetzmässigkeit des Gelbildungsvermögens der verschiedenen Elektrolyte aufzufinden, und zwar ist dieser Versuch von Erfolg begleitet gewesen. 10 ccm der zu untersuchenden Salz- oder Säurelösungen versetzte zu dem Zwecke Schulze mit 2 bis 3 Tropfen des Arsensulfidhydrosols und beobachtete, ob Gelbildung eintrat oder nicht. Durch gesetzmässige Veränderung des Verdünnungsgrades des Elektrolyten hat er dann den Grenzwert des Gelbildungsvermögens der einzelnen Elektrolyte bestimmen können. Dabei stellte es sich heraus, dass starke Säuren in viel verdünnterer Lösung schon Gelbildung bewirken als schwache, manche organische sogar gar nicht. Die Salze wirken proportional der Wertigkeit der in ihnen enthaltenen Metalle, d. h. die Salze 3wertiger Metalle erzeugen das Gel schon bei verhältnismässig geringster Konzentration ihrer Lösung, die der 2wertigen müssen in stärkerer und die der 1wertigen in grösster Konzentration angewendet werden, um ihre Wirkung zu thun; bei Doppelsalzen richtet sich die gelbildende Kraft nach dem Metalle von höchster Wertigkeit. Aber auch die das Salz bildende Säure übt einen Einfluss auf die Kraft desselben, das Gel zu erzeugen, aus, und zwar ist hier die Reihenfolge: Chloride, Sulfate, Nitrate. Es folgt also, dass die Chloride 3wertiger Metalle, z. B. das Aluminiumchlorid, von allen Salzen 3wertiger Metalle in stärkster Verdünnung ausfällend auf das Hydrosol einwirken.

Auf dieselbe Weise wie das Hydrosol des Arsensulfids hat Schulze auch das des Antimontrisulfids gewonnen, jedoch konnte er so der geringen Löslichkeit des Antimontrioxyds in Wasser wegen nur ein Hydrosol, welches sehr geringe Mengen Antimonsulfid enthielt, infolgedessen nur schwach gelb gefärbt war, erhalten. Er fand aber, dass in einer wässerigen Brechweinsteinlösung, die nicht mehr als $^1/_2$ % des Salzes enthält, kein Niederschlag, sondern ein Hydrosol entsteht. Dasselbe ist im durchfallenden Lichte ganz klar und blutrot, im auffallenden erscheint es getrübt. Es ist sehr beständig, kann beispielsweise, ohne Veränderung zu erleiden, zum Sieden erhitzt werden zwecks Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Durch Säuren, mit Ausnahme mancher organischen (hierdurch wird auch die Entstehung des Hydrosols verständlich; das entstandene saure Kaliumtartrat wirkt nicht gelbildend), und andere Elektrolyten wird Ausscheidung des Hydrogels bewirkt. Auch hier sind von Schulze nach demselben wie beim Hydrosol des Arsensulfids angewendeten Verfahren die Gesetzmässig-

keiten der Gelbildung durch Elektrolyte studiert worden und zwar mit dem gleichen Erfolge wie bei jenem. Um endlich zu beweisen, dass das Hydrosol wirklich Antimontrisulfid und nicht etwa ein lösliches Sulfosalz enthält, hat der Verfasser den Weg eingeschlagen, bestimmte Volumina desselben mit alkalischer Bromlösung zu oxydieren und in der so erhaltenen Lösung die gebildete Schwefelsäure zu bestimmen. Die auf diese Weise gewonnenen Zahlen verglichen mit dem Gewichte des aus derselben Menge des Hydrosols gefällten Gels, bewiesen, dass es sich wirklich um das Hydrosol des Antimontrisulfids handelt. Die colloïdale Natur des in der Flüssigkeit enthaltenen roten Körpers ist schliesslich durch die Möglichkeit bewiesen, denselben durch Dialyse von den anhaftenden Elektrolyten befreien zu können.

In derselben Veröffentlichung, in welcher Wright über die Bildung des Hydrosols des Ferrihydrates[1]) berichtet, hat er sich auch über eine Beobachtung der Bildung vom Hydrosol des Ferrosulfids näher ausgelassen. Er fand, dass bei Behandlung von frisch gefälltem Ferrosulfid mit einer zur vollständigen Lösung desselben unzureichenden Menge Cyankaliumlösung in der Siedehitze das (nach Filtration der Flüssigkeit) auf dem Filter zurückbleibende Sulfid, nachdem die Hauptmenge der Salze durch Waschen entfernt ist, schliesslich durchs Filter geht, also vom Wasser aufgenommen wird. Das Filtrat ist vollkommen schwarz und undurchsichtig und setzt nach einiger Zeit schwarze Flocken ab, es enthält wahrscheinlich das Hydrosol des Ferrosulfids, welches sich nach und nach in Gel verwandelt. Ausser am Ferrosulfid hat Wright diese Erscheinung auch am Kupfersulfid wahrgenommen.

Durch vier belgische Forscher ist dann in den Jahren 1887 und 1888 die Kenntnis colloïdaler Metallsulfide ganz ausserordentlich gefördert worden. W. Spring und de Boeck berichteten in einer Arbeit: Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal[2]) über ihre Untersuchungen am Kupfersulfid. Wenn Kupfersulfid aus neutraler oder am besten aus ammoniakalischer Lösung eines Kupfersalzes gefällt worden ist, so geht es nach mehrmaligem Dekantieren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in ein Hydrosol über. Dasselbe besitzt in konzentriertem Zustande eine vollkommen schwarze Farbe, in verdünnterem ist es braun und klar durchsichtig, zeigt aber im auffallenden Lichte eine grünliche Fluorescenz. Wenn es nicht mehr als 5 g CuS

[1]) l. c. (s. S. 166).
[2]) Bull. de la soc. chim. **48**, 165.

im Liter enthält, ist es haltbar, durch alle Elektrolyten wird es in das Hydrogel übergeführt. Dabei treten dieselben Gesetzmässigkeiten der gelbildenden Kraft der Elektrolyten auf, wie sie H. Schulze am Hydrosol des Arsensulfids und des Antimontrisulfids festgestellt hat.

Zu derselben Zeit (1887) veröffentlichte Eug. Prost eine Arbeit über das Hydrosol des Kadmiumsulfids[1]). Er gewann dasselbe, indem er zunächst aus einer ammoniakalischen Lösung von Kadmiumsulfat durch Schwefelwasserstoff Kadmiumsulfid ausfällte, dieses, nachdem es mit Wasser rein ausgewaschen war, in Wasser suspendierte und in die Flüssigkeit von neuem Schwefelwasserstoff einleitete. Hierbei tritt die Erscheinung auf, dass das ursprünglich flockige Sulfid sich nach und nach milchartig in der Flüssigkeit verteilt und endlich unter Bildung einer homogenen Flüssigkeit verschwindet. Es übt also hier der Schwefelwasserstoff auf das Hydrogel des Kadmiumsulfids eine peptisierende Wirkung aus. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff kann dann durch längeres Kochen des Hydrosols vollständig vertrieben werden, ohne dass dasselbe Veränderung erleidet, auch die Papierfaser bewirkt beim Filtrieren nicht die geringste Gelbildung. Das Hydrosol ist schön goldgelb gefärbt und vollkommen klar durchsichtig, im auffallenden Lichte zeigt sich eine geringe Fluorescenz. Bei der spektroskopischen Untersuchung bemerkt man eine vollkommene Auslöschung vom Grün (Frauenhofersche Linie F) bis ins Blau und Violett, die übrigen Teile des Spektrums bleiben intakt. Bei längerem Stehen des Hydrosols scheidet sich, namentlich wenn dasselbe konzentriert ist, bald das Gel aus, auch ist das Wetter auf diese Gelbildung von grossem Einfluss, indem gewitterreiche Tage dieselbe beschleunigen. Es verhält sich demnach in dieser Beziehung das Hydrosol des Kadmiumsulfids genau wie die Milch, welche ja auch ein Hydrosol enthält. Bei der Einwirkung von Elektrolyten hat der Verfasser nach der Methode von H. Schulze genau dieselben Gesetzmässigkeiten gefunden, wie dieser Forscher. Es ist nur noch zu bemerken, dass beim Kadmiumsulfidhydrosol allen Kadmiumsalzen bei weitem die grösste Ausfällungsenergie innewohnt, und dass alle sauren Salze stärker wirken als die neutralen.

Im Jahre 1888 hat sodann Winssinger über 16 von ihm dargestellte Hydrosole verschiedener Metallsulfide berichtet[2]). Zur Gewinnung derselben benützte er drei verschiedene Methoden. Die erste ist die auch von Spring bei Darstellung des Kupfersulfidhydrosols

---

[1]) Bull. de l'Acad. des sciences de Bruxelles [3] **14**, 312.
[2]) Bull. de la soc. chim. **49**, 452.

benutzte, das betreffende Sulfid aus neutraler Lösung zu fällen und die Salze durch Dekantieren mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser zu entfernen. Die zweite besteht darin, das betreffende Sulfid in sehr stark verdünnter Lösung zu bilden und die Salze durch Dialyse zu entfernen. Die dritte endlich beruht auf der Bildung des Sulfids in einer Flüssigkeit, in welcher durch die Umsetzung keine Elektrolyte ausser Wasser sich bilden, eine Methode, die schon Schulze zur Gewinnung des Hydrosols des Arsensulfids benutzt hat. Nach der ersten dieser drei Methoden hat Winssinger vor allem das Quecksilbersulfid dargestellt. Das Hydrosol desselben ist in konzentriertem Zustande tief schwarz und undurchsichtig, in verdünntem besitzt es eine braune Farbe und grünliche Fluorescenz. Durch längeres Erhitzen zum Sieden, zum Zwecke der Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs, und beim Filtrieren erleidet das Hydrosol keine Veränderung, durch Elektrolyte dagegen wird es, wie die Hydrosole aller Sulfide, in das Gel verwandelt. Auch das Hydrosol des Zinksulfids hat Winssinger auf diesem Wege gewonnen, doch möchte ich die Eigenschaften desselben erst weiter unten beschreiben, da er es auch nach der dritten Methode dargestellt hat.

Bei weitem die grösste Anzahl der von ihnen erhaltenen Sulfidhydrosole hat er nach der zweiten Methode dargestellt. Es sind dies die Sulfide des Wolframs, Molybdäns, Platins, des Goldes, Palladiums, Silbers, Thalliums, Bleis, Wismuths, Eisens, Nickels und Kobalts. Die Hydrosole des Wolfram- und Molybdänsulfids hat er durch Zersetzung ihrer Alkalisulfosalze und zwar beim ersteren mit verdünnter Salzsäure, beim letzteren mit Essigsäure in stark verdünnter Lösung und Dialyse der resultierenden Flüssigkeiten gewonnen. Durch Salzlösungen werden die Hydrosole coaguliert, dabei entsteht aber grösstenteils ein festes Hydrosol, da reines Wasser die so niedergeschlagenen Sulfide fast vollständig wieder aufnimmt. Das Wolframsulfid zeigt diese Eigenschaft in vollkommenerem Grade als das Molybdänsulfid, wie das Hydrosol des ersteren auch insofern sich beständiger erweist, als es, ohne Veränderung zu erleiden, durch Papier filtriert werden kann, während das andere durch die Wirkung der Papierfaser ins Hydrogel übergeht. Die Hydrosole der Edelmetallsulfide sind nur dann und zwar auch ohne Anwendung der Dialyse längere Zeit haltbar, wenn sie in ausserordentlich verdünnter Lösung dargestellt wurden, können auch nicht, ohne Veränderung zu erleiden, filtriert werden. Sehr unbeständig zeigen sich auch die Hydrosole der Sulfide des Eisens, Nickels und Kobalts. Sie sind überhaupt nur in ungemein verdünnter Lösung darstellbar

und unterliegen sehr leicht einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Die Hydrosole des Thallium-, Blei- und Wismuthsulfids sind zwar bedeutend beständiger als die vorher genannten Sulfide, werden aber durch Elektrolyte ganz in die Hydrogele umgewandelt, ohne dass nur eine Spur eines festen Hydrosols sich bildete.

Nach der dritten Methode endlich sind von Winssinger die Hydrosole des Zink- und Indiumsulfids dargestellt worden. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches die rein ausgewaschenen Hydroxyde der betreffenden Metalle enthält, entsteht beim Zink eine durchsichtige ungefärbte Flüssigkeit mit bläulicher Fluorescenz, beim Indium ein Hydrosol, welches eine prächtig goldgelbe Farbe aufweist. Das Hydrosol des Zinksulfids kann ohne Veränderung solange zum Sieden erhitzt werden, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff entwichen ist, bei längerem Erhitzen tritt die Bildung eines Gels ein, welches aber durch erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder vollkommen in das Hydrosol verwandelt wird. Es wirkt also der Schwefelwasserstoff peptisierend. Das Hydrosol des Indiumsulfids dagegen ist auch gegen längeres Erhitzen zum Sieden vollständig beständig. Ordnet man nun diese von Winssinger dargestellten Hydrosole nach ihrer Farbe, so kann man 4 Klassen unterscheiden:

I. Die Sulfide von Hg, W, Mo, Pt, Au, Ag, Tl, Pb, Bi, Pd stellen als Hydrosole stark verdünnt rötlichbraune Flüssigkeit dar.

II. Die Sulfide von Cu, Fe, Ni und Co besitzen verdünnt grünlichbraune Hydrosole.

III. Das Hydrosol des Indiumsulfids ist goldgelb.

IV. Das Hydrosol des Zinksulfids ist verdünnt ungefärbt, in starker Schicht orange und zeigt eine bläuliche Fluorescenz.

Die Absorptionsspektra der Hydrosole der Klassen I und II sind einander fast gleich. Die Farben werden vom Violett bis ins Grün hinein ausgelöscht und das Rot erscheint geschwächt; bei successiver Verstärkung der Schicht verschwindet bei I zuletzt das Rot, bei II zuletzt das Grün des Spektrums. Die Absorptionsspektra von III und IV sind auch ganz ähnlich, die Absorption der Farben ist aber nicht so vollständig als bei I und II und reicht bei III weiter in das Grün hinein.

Die nach der zweiten Methode von Winssinger dargestellten Hydrosole enthalten naturgemäss nur sehr geringe Mengen der Sulfide. E. A. Schneider, der für die Kenntnis der Colloïde so viele wertvolle Beiträge geliefert hat, hat auf anderem Wege[1]) Hydrosole

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2241.

von Sulfiden des Goldes gewonnen, welche bedeutend mehr von den Sulfiden enthalten als die Winssingers. Er hat aber nicht wie dieser nur das colloïdale Auroaurisulfid, sondern auch das Aurosulfid dargestellt. Zur Darstellung des letzteren Hydrosols wird Kaliumaurocyanid mit Salzsäure zersetzt, das gefällte Aurocyanid wieder in möglichst wenig Cyankaliumlösung aufgenommen, in diese Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschusse eingeleitet und nach Zufügen von Salzsäure sehr vorsichtig erwärmt, bis eine starke braune Trübung ohne Bildung eines schweren Niederschlages entsteht. Die so vorbereitete Lösung wird der Dialyse überlassen, wobei sich das Hydrosol des Aurosulfids unter Befreiung von allen gelösten Stoffen bildet. Von wenig unlöslich abgeschiedenem Sulfid lässt es sich leicht durch Dekantieren befreien. Das Hydrosol des Auroaurisulfids hat er nach Wrights Methode der partiellen Lösung des Hydrogels gewonnen. Es wird gewöhnliches Auroaurisulfid mit zur vollkommenen Lösung unzureichenden Mengen einer Cyankalium- oder Kaliumpolysulfidlösung behandelt und der ungelöst gebliebene Teil mit Wasser in einen Dialysator gebracht. Es entsteht so ein dunkelbraunes Hydrosol neben etwas Hydrogel, welches sich aber durch Dekantieren leicht entfernen lässt. Wie nun Graham seine Kieselsäure auch als Alkosol darzustellen vermochte, so gewann auch Schneider ein Organosol des Auroaurisulfids[1]), wie er die Pseudolösungen colloïdaler Körper in organischen Flüssigkeiten nannte. Zu dem Zwecke vermischte er das Hydrosol mit dem 3fachen Volumen absoluten Alkohols und überliess dieses Gemisch der Dialyse im absoluten Alkohol, wobei er Vorkehrungen traf, dass die Luftfeuchtigkeit keinen Zutritt zu den Flüssigkeiten erlangte. Nach 26 Tagen (der Alkohol ausserhalb des Dialysators war öfters erneuert worden) zeigte das Organosol die Zusammensetzung: 98,90% C_2H_5OH; 0,0676% Au_2S_2 und 1,03% H_2O. Dasselbe unterscheidet sich nicht im mindesten in Farbe und optischem Verhalten von dem Hydrosol, ist aber beständiger als das letztere, da dieses nach längerem Stehen ein geringes Sediment absetzt. Ein Organosol des Aurosulfids darzustellen, ist Schneider nicht gelungen. Auch zwei englische Forscher, Linder und Pikton[2]), haben einige Hydrosole von Sulfiden dargestellt und haben dieselben namentlich in physikalischer Hinsicht genau untersucht und mit anderen schon bekannten Hydrosolen verglichen, um den Zustand der in ihnen enthaltenen Colloïde zu er-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1164.
[2]) Journ. of the Chem. Soc. **61**, 137.

forschen. Die diesbezüglichen Resultate ihrer Forschung werde ich im letzten Teile meiner Arbeit besprechen, und will hier nur auf die zur Darstellung von ihnen verwendeten Methoden und die hauptsächlichsten Eigenschaften der gewonnenen Hydrosole eingehen. Sie hatten bei einer Untersuchung einiger Metallsulfide die Beobachtung gemacht, dass manche Sulfide beim Behandeln mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelwasserstoff in dem mit dem Gase gesättigten Wasser verschwinden und eine Pseudolösung geben (wie auch schon Schulze, Spring und Winssinger erkannt hatten). Sie verfolgten diese Methode weiter und konnten eine Anzahl von Sulfidhydrosolen, welche allerdings schon zum Teil bekannt waren, gewinnen, wie das des Quecksilbersulfids, des Antimonsulfids. Vom Arsensulfid haben sie sogar 4 Arten gewinnen können, die sich zwar nicht im Aussehen, aber, wie ich jetzt schon kurz andeuten will, in ihrem physikalischen Verhalten unterscheiden. Die Modifikation α gewannen sie durch Behandlung einer Lösung von Arsentrioxyd in Weinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff, sie stellt eine gelbe, etwas trübe erscheinende Flüssigkeit dar und lässt unter dem Mikroskop Teilchen erkennen. Die Modifikation β erhielten sie aus einer Lösung von Arsentrioxyd in Kalilauge durch Schwefelwasserstoff und nachfolgende Dialyse der Flüssigkeit. Hier sind unter dem Mikroskope keine Teilchen mehr zu erkennen, eine Diffusion des Sulfids ohne Membrane in reines Wasser findet aber nicht statt. Die Modifikation γ wurde in konzentrierter Lösung nach der Schulzeschen Methode erhalten. Hier findet geringe Diffusion des Sulfids statt, dasselbe wird aber von einem Thonfilter zurückgehalten. Die letzte Art δ endlich diffundiert und lässt sich auch durch Thon filtrieren; sie wurde nach der Schulzeschen Methode in einer Lösung, die weniger als 2% Arsentrioxyd enthielt, gewonnen.

Als letztes Sulfid ist endlich noch das auch von E. A. Schneider als Hydrosol dargestellte Zinnsulfid[1]) zu beschreiben. Durch Behandeln des Hydrosols der Zinnsäure mit Schwefelwasserstoff und nachfolgendes Erhitzen tritt eine intensive Gelbfärbung ein, ein Zeichen, dass sich das Oxydhydrosol in das Sulfidhydrosol umgewandelt hat. Ein Tropfen Salzsäure scheidet auch sofort das Hydrogel des Zinnsulfids ab.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **5**, 83.

IV. Elemente.

1. Schwefel.

Es ist schon lange bekannt, dass der durch Zersetzung von gelbem Schwefelammonium mit einer Säure sich bildende Schwefel oft so fein verteilt ausgeschieden wird, dass er vom Filter nicht zurückgehalten wird und eine milchartige Flüssigkeit bildet, welche sich erst nach langem Kochen klärt. Ich möchte der Ansicht zuneigen, dass sich der Schwefel hier schon in Annäherung zum colloïdalen Hydrosolzustande befindet. In einer Arbeit über die Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd[1]) haben Stingl und Morawski einen ähnlichen Zustand des Schwefels beschrieben. Sie leiteten gleiche Mengen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Wasser und beobachteten, dass neben der Bildung von Polythionsäuren eine gelblichweisse Flüssigkeit entstand, welche Schwefel enthielt; durch Salze und Säuren entstand nämlich eine flockige Ausscheidung von Schwefel. Diese Forscher glaubten zwar mit einer Schwefelhaut umgebene Gasbläschen mittels des Mikroskops wahrnehmen zu können und meinten die flockige Ausscheidung auf ein Zerreissen dieser Haut durch die Einwirkung der Elektrolyten schieben zu sollen, ich bin aber doch der Ueberzeugung, dass es sich hier um das Hydrosol des Schwefels handelt, welches durch die Behandlung mit Elektrolyten in das Hydrogel umgewandelt wird.

2. Selen.

Das Hydrosol eines dem Schwefel ganz nahe stehenden Elementes, nämlich des Selens, wurde im Jahre 1885 von Hans Schulze beschrieben[2]). Bei Behandlung einer neutralen sehr verdünnten Lösung von Selendioxyd mit der berechneten Menge Schwefeldioxyd entsteht eine rote, im auffallenden Lichte fluorescierende Flüssigkeit, das Hydrosol des Selens. Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen von Selendioxyd bildet sich zwar teilweise ein Niederschlag, derselbe stellt aber das feste Hydrosol dar, da er beim Verdünnen mit Wasser von diesem vollständig aufgenommen wird. Elektrolyten scheiden aus dem Hydrosol das Gel, also amorphes Selen ab.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **20**, 76.
[2]) J. pr. Chem. [2] **32**, 390.

3. Wolfram.

Hans Schulze hat auch die Bildung des Hydrosols des Wolframs beobachtet. Beim Auswaschen der Salze aus dem durch Reduktion mit Cyankalium aus Wolframsäure gewonnenen Wolfram geht dieses, sobald die Hauptmenge der Elektrolyten ausgewaschen ist, mit schwarzer Farbe durchs Filter, verwandelt sich also in ein flüssiges Hydrosol.

4. Bor und Silicium.

Das gleiche Verhalten wie das Wolfram weisen auch reduziertes amorphes Bor und Silicium auf.

Einer eingehenden Betrachtung sind diejenigen colloïdalen Substanzen zu unterziehen, welche gerade in neuerer Zeit durch zum Teile sehr umfangreiche und wertvolle Arbeiten in den Vordergrund des Interesses gerückt worden sind, es sind dies die colloïdalen Metalle, ferner einige mit ihrer Hilfe gewonnene Verbindungen derselben und andere Körper, welche als Gemische colloïdaler Metalle mit anderen Colloïden erkannt worden sind. Zum Teile sind diese Substanzen schon sehr lange bekannt, entweder hatte man aber ihre Natur überhaupt noch nicht erforscht, oder man machte sich von derselben falsche Vorstellungen.

Nur das colloïdale Gold, dessen rotes Hydrosol schon Faraday in Händen hatte, hat dieser geniale Forscher in seiner wahren Natur erkannt. Er bezeichnete es zwar nicht als Colloïd, da er die Dialyse nicht zu seiner Reinigung anwendete, er hat aber durch Anwendung optischer Hilfsmittel den Suspensionscharakter der roten Goldflüssigkeit erkannt und damit etwas ausgesprochen, was jetzt als allgemein giltig für alle Hydrosole betrachtet werden muss, wie die verschiedenen sowohl rein theoretischen Betrachtungen als auch experimentellen Versuche bewiesen haben. Ich werde im letzten Teile meiner Arbeit noch eingehend auf diese theoretische Betrachtung über die Natur der Colloïde zurückkommen und hier nur auf die Methoden zur Darstellung colloïder Metalle und ihre Eigenschaften eingehen.

5. Gold.

Im Jahre 1857 machte Faraday die Beobachtung[1]), dass eine sehr verdünnte Goldchloridlösung durch gelben Phosphor nach und nach in der Weise reduziert wird, dass sich eine rubinrote Flüssigkeit bildet, welche sich zwar meist bald verändert und Gold absetzt, oft aber auch lange Zeit hindurch sich unverändert hält. Bei Zusatz von Elektrolyten tritt diese Veränderung momentan unter Farbenumschlag in Violett und Ausfällung feinen Goldes ein. Zugleich fiel Faraday die grosse Aehnlichkeit der Farbe des Goldrubinglases mit der dieser Goldflüssigkeit auf und optische Untersuchungen bestätigten ihm diese Aehnlichkeit. Auch durch elektrische Zerstäubung von Golddrähten auf Glas entstanden nach seinen Versuchen oft Niederschläge auf demselben, welche mit roter Farbe durchsichtig waren. Später gelang es auch anderen Forschern, durch Reduktion von verdünnten Goldlösungen rote Flüssigkeiten zu gewinnen, z. B. Knaffl mittels Oxalsäure und Clemens Winkler mit schwefliger Säure. Endlich hat auch Max Müller[2]) durch Reduktion einer verdünnten, mit Natronlauge alkalisch gemachten Goldlösung mit Glycerin in der Wärme eine rote Flüssigkeit erhalten, welche sich allerdings nur sehr kurze Zeit unverändert hält und bald fein verteiltes Gold absetzt. In neuester Zeit hat nun Zsigmondy[3]) ein Reduktionsverfahren von verdünnter, schwach alkalischer Goldchloridlösung mit Formaldehyd ausgearbeitet, welches zur Erzielung einer rein roten, vollkommen klaren Goldflüssigkeit führt. Seine Vorschrift zur Durchführung dieser Reaktion lautet folgendermassen: „25 ccm einer Lösung von 0,6 g Goldchloridchlorwasserstoff im Liter werden mit 100 bis 150 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 2 bis 4 ccm einer 0,2 normalen Lösung von Kaliumcarbonat oder Kaliumbicarbonat versetzt und zum Sieden erhitzt. Unmittelbar nach dem Aufkochen entfernt man die Flamme und fügt partieweise, aber ziemlich schnell 4 ccm einer Lösung von 1 Teil frisch destilliertem Formaldehyd in 100 Teilen Wasser unter lebhaftem Umrühren zu.“ Wird diese Vorschrift nicht ganz genau eingehalten, so erhält man violette, oft sogar blaue Lösungen, die meist auch im auffallenden Lichte stark getrübt erscheinen und bald Gold absetzen, während die nach der Vorschrift hergestellten rein roten Lösungen gekocht und

[1]) Pogg. Ann. **101**, 383.
[2]) J. pr. Chem. [2] **30**, 252.
[3]) Lieb. Ann. **301**, 29.

monatelang aufbewahrt werden können, ohne sich zu verändern. Die gewonnenen roten Flüssigkeiten enthalten naturgemäss sehr wenig Gold, können aber durch Einkochen bis zu einem Gehalte von 0,05 bis 0,1 % konzentriert werden. Ebenso ist es möglich, dieselben durch Dialyse von den noch vorhandenen Elektrolyten zu befreien und so zu reinigen. Hierin liegt zugleich der Beweis für die colloïde Natur des Goldes, dass es unfähig ist, durch die Membran zu diffundieren. Nach dieser Reinigung ist es möglich, das Hydrosol noch weiter zu konzentrieren, und zwar bis zu einem Gehalte von 0,12 %. Ein Hydrosol von dieser Konzentration lässt aber nach und nach einen Teil seines Goldgehaltes zu Boden sinken, während ein zehnfach verdünntes auch nach langem Stehen keine Veränderung zeigt. Gegen Elektrolyte sind alle diese Flüssigkeiten sehr empfindlich, alle, ja sogar Alkohol fällt, nachdem die Farbe von rot über violett in blau umgeschlagen ist, schwarzes Gold aus. Von metallischem Quecksilber wird aus dem Hydrosole kein Gold aufgenommen, ja sogar das durch Elektrolyte niedergeschlagene Gold vereinigt sich nur äusserst langsam und unvollkommen mit diesem. Interessant ist das Verhalten des Goldhydrosoles zum elektrischen Strome. Es wandert nämlich Gold mit der negativen Elektrizität und setzt sich an der Anode als schwarzes Pulver an, welches kein Hydrosol mehr ist; wird eine Pergamentmembran in den Weg eingeschaltet, so lagert dasselbe sich auf dieser ab, da es dieselbe nicht zu durchdringen vermag. Dass das Hydrosol nun wirklich metallisches Gold und nicht etwa ein Oxyd desselben enthält (ein Salz konnte es nicht gelöst enthalten, da dasselbe durch die Membran diffundiert wäre), hat Zsigmondy mittels des durch Kochsalz aus dem Hydrosol niedergeschlagenen Körpers bewiesen. Durch Glühen desselben konnte er nur sehr geringe Mengen Gas austreiben, welches zum weitaus grössten Teile aus Stickstoff bestand und nur $^1/_{16}$ der Sauerstoffmenge enthielt, welche von Goldoxydul hätte abgegeben werden müssen. Das abgegebene Gas rührte demnach wahrscheinlich nur von oberflächlich kondensierter Luft her. Auch beim Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure gingen nur ganz geringe Mengen desselben in Lösung; die im Niederschlage enthaltene Menge Goldoxydul hätte, wenn das in Lösung gegangene von der Anwesenheit des Oxyduls herrühren sollte, weniger als 1 % betragen. Endlich hat Zsigmondy sehr eingehend die Absorptionsspektra seines Goldhydrosols und des Goldrubinglases untersucht und hier vollkommene Uebereinstimmung gefunden, ein Hinweis darauf, dass sich sicherlich das Gold sowohl im Hydrosol als auch im Glase in demselben Zustande befindet.

a) Goldpurpur des Cassins.

Es sind nun zum Teil schon seit langer Zeit, ebenso wie das Rubinglas, einige Präparate bekannt, welche durch Reduktion von Goldlösungen entstehen, und ebenso wie das Hydrosol des Goldes eine tiefpurpurrote Farbe besitzen. Wegen des engen Zusammenhanges mit dem eben beschriebenen Hydrosol muss ich, um vollständig zu sein, auch auf diese Verhältnisse etwas näher eingehen. Vor allem gehört hierher der Cassiussche Goldpurpur. Zu seiner Bereitung sind von verschiedenen Autoren Rezepte gegeben worden, und ebenso sind viele Arbeiten vorhanden, welche die Frage nach der Natur dieses Präparates aufklären sollten. Ich will aus der Fülle dieses Litteraturmaterials nur einige wenige Arbeiten herausgreifen. Es haben sich Berzelius, Golfier Besseyre, Fuchs, Buisson, Capaun und viele andere mit dem Goldpurpur beschäftigt. Alle stellen ihn im Prinzipe durch Reduktion einer verdünnten Goldlösung mit Zinnchlorürlösung dar. Es soll hierbei ein purpurroter Niederschlag entstehen, oft indessen fällt derselbe auch violett, ja sogar indigoblau aus. Die Forscher, die sich mit dem Präparate beschäftigt haben, gingen infolge dessen alle darauf aus, eine Darstellungsweise zu finden, die es ermöglicht, diesen Goldpurpur recht feurig rot und immer von gleicher Beschaffenheit zu erhalten. Golfier Besseyre (1834)[1]) wendete zu dem Zwecke als Reduktionsmittel reines Zinnchlorür an und gibt an, dass solches, welches durch Salpetersäure teilweise oxydiert ist, keinen roten, sondern einen indigblauen Niederschlag erzeugt. Fuchs (1835)[2]) dagegen verwendete als Reduktionsmittel Zinnsesquichlorid, welches er durch teilweise Oxydation von Zinnchlorür mit Ferrichlorid erhalten hatte. Ueber die Zusammensetzung des Goldpurpurs herrschten lange Zeit zwei verschiedene Ansichten; die eine geht dahin, dass das Gold als Oxydul von roter Farbe im Purpur enthalten sei, und als Begründer derselben ist Berzelius anzusehen. Sie stützt sich auf die Thatsachen, dass der Goldpurpur in Ammoniak löslich ist und dass durch Quecksilber demselben kein Gold entzogen werden kann. Die andere Ansicht ist die, dass in demselben Gold als Metall vorhanden sei. Fuchs entscheidet sich nicht für eine dieser beiden, sondern meint, dass das Gold aus dem Purpur durch Quecksilber sich nicht entziehen lasse, deute darauf hin, dass es entweder nicht als metallisches Gold vor-

[1]) Pogg. Ann. **10**, 257.
[2]) J. pr. Chem. [1] **5**, 318.

handen sei, oder dass der Amorphismus des Präparates an dieser Anomalie schuld sei, und trifft mit dieser letzteren Anschauung entschieden das Richtige. Durch eine Arbeit E. A. Schneiders nämlich ist dieselbe bekräftigt, ja sogar bestätigt worden. Zunächst wies dieser nach, dass die Ammoniaklöslichkeit des Goldpurpurs in dessen colloïdaler Natur begründet ist, d. h. dass Ammoniak das Hydrogel desselben zum Hydrosole peptisiert. Die ammoniakalische rote Lösung des Purpurs kann nämlich durch Dialyse von Ammoniak befreit werden, ohne dass eine Spur der roten Substanz durch die Membran geht. Das Hydrosol gewann er folgendermassen: Er behandelte eine Legierung von Gold, Zinn und Silber mit konzentrierter Salpetersäure, wodurch dieselbe in ein schwarzes Pulver zerfällt. Nach sorgfältigem Auswaschen desselben wird es von Ammoniak mit rubinroter Farbe aufgenommen. Dieses Hydrosol wird beim Erhitzen unter Druck und durch Elektrolyte in das Gel umgewandelt, auf dem Wasserbade kann es dagegen zu einer Gelatine eingekocht werden, welche von Wasser wieder mit rubinroter Farbe aufgenommen wird. Durch Cyankaliumlösung wird das Hydrosol entfärbt und Zinnsäure ausgeschieden. Durch einen grossen Ueberschuss von konzentrierter Salzsäure tritt keine Fällung, sondern nur ein Farbenumschlag nach Violett ein. Bei der Dialyse dieser Lösung hinterbleibt auf der Membran fein verteiltes Gold, da jetzt das Zinn als Chlorid durch die Membran diffundieren kann. Ist durch diese Versuche schon ein Schluss auf die Natur des Goldpurpurs als aus Zinnsäure und metallischem Gold bestehend berechtigt, so erhält diese Ansicht eine wesentliche Stütze dadurch, dass es Schneider gelungen ist, durch Reduktion von Gold mit Oxalsäure bei Gegenwart des Hydrosols der Zinnsäure das Hydrosol des Goldpurpurs zu gewinnen. Die Frage nach der Zusammensetzung des Goldpurpurs endgültig entschieden zu haben, ist das Verdienst Zsigmondys[1]), welchem es gelungen ist, denselben synthetisch aus dem Hydrosol des Goldes und dem der Zinnsäure darzustellen. Seine Versuche zur zweckmässigsten Darstellung des Goldpurpurs zeigen, dass man denselben ebensogut durch Reduktion von verdünnter Goldlösung mit reinem Zinnchlorür als auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Zinnchlorid mit derselben feurig roten Farbe gewinnen kann. Er untersuchte dann genau die Eigenschaften des Präparates und fand, dass dasselbe in noch feuchtem Zustande stets von verdünntem Ammoniak, ebenso nach Befeuchten mit Kalilauge oder Salzsäure von

[1]) Lieb. Ann. **301**, 361.

Wasser aufgenommen wird. Aus dem durch Ammoniak gewonnenen Hydrosol lässt sich durch längeres Kochen der grösste Teil des Ammoniak vertreiben, nur eine minimale Menge wird vom Purpur zurückgehalten und wird erst beim Erhitzen mit Kalilauge abgegeben. Es ist aber so wenig. dass man es durch den Geruch nicht wahrnehmen kann; eine Bestimmung ergab 0,003 g NH_3 auf 1 g Purpur. Von einer Salzbildung durch Ammoniak kann also nicht wohl die Rede sein, es ist vielmehr anzunehmen, dass Ammoniak auf das Gel des Purpurs, ebenso wie Kalilauge auf dieses und auf das Gel der Kieselsäure einen peptisierenden Einfluss ausübt. Dass es sich hier um ein Colloïd handelt, hat Zsigmondy ebenso wie Schneider durch Anwendung der Dialyse bewiesen; es gehen wohl Salze, aber keine Spur des Purpurs durch die Membran. Das Verhalten des Hydrosols des Goldpurpurs zum elektrischen Strome ist das gleiche wie das des Goldhydrosoles. Es wandert zur Anode, ist aber unfähig, eine zwischen die Elektroden geschaltete Membran zu durchdringen. Durch Elektrolyte wird das Hydrosol des Purpurs in das Gel verwandelt, welches genau wie der ursprünglich bei Reduktion der Goldlösung gewonnene Purpur eine rote Farbe besitzt. Die Frage der Zusammensetzung des Goldpurpurs hat nun Zsigmondy folgendermassen gelöst: Er stellte das Hydrosol des durch Reduktion einer Goldchloridlösung mit Zinnchlorür erhaltenen Goldpurpurs her, dessen Gehalt an Gold und Zinn durch Analyse des aus einem bestimmten Volumen durch einen Elektrolyten abgeschiedenen Gels bestimmt worden war. Dann bereitete er ein Gemisch des Goldhydrosoles (gewonnen durch Reduktion einer Goldchloridlösung mit Formaldehyd) mit Zinnsäurehydrosol, welches genau so viel Zinn und Gold enthielt, als obiges Purpurhydrosol. Sowohl die so gewonnenen Hydrosole als auch die zugehörigen Gele zeigten sich sowohl in Farbe als allen übrigen Eigenschaften vollkommen identisch, wodurch der Beweis geliefert ist, dass der Goldpurpur aus einem Gemische roten metallischen Goldes mit Zinnsäure besteht. Auf diese eben beschriebene synthetische Weise ist es auch möglich, durch Variation der Mengenverhältnisse der Bestandteile goldreichere und goldärmere, welche sich durch ihre dunklere rote oder mehr rosa Farbe unterscheiden, ja bei Anwendung eines violetten oder blauen Goldhydrosols sogar violette oder blaue Purpursorten zu gewinnen. Die Absorptionsspektra der Purpurhydrosole sind mit denen der Goldhydrosole gleicher Farbe vollkommen identisch, es rührt die Farbe derselben also nur vom Golde her, da das Zinnsäurehydrosol ungefärbt ist. Was die Farbe anbetrifft, tritt also hier die

Eigenschaft des Goldhydrosoles in den Vordergrund und das Ungefärbtsein des Zinnsäurehydrosoles wird verdeckt. Andere Eigenschaften des Goldhydrosoles werden aber ebenso durch Eigenschaften des Zinnsäurehydrosols verdeckt oder verändert. So wissen wir, dass aus dem reinen Goldhydrosol durch Elektrolyte nach Umschlag der Farbe in Schwarzblau unlösliches Gold gefällt wird. Wenn aber aus dem Purpurhydrosol durch Elektrolyte das Gel abgeschieden wird, tritt kein Farbenumschlag ein und der gebildete Niederschlag ist schön rot gefärbt. Ebenso lässt sich durch wenig Ammoniak der gelatinierte Purpur wieder in das Hydrosol überführen, während das gefällte reine Gold diese Eigenschaft nicht zeigt. Mit einem Worte, das für sich unbeständigere Goldhydrosol wird durch die Gegenwart der Zinnsäure beständiger und passt sich den Eigenschaften dieses beständigeren Hydrosols an. Man erkennt hieraus, das gemischten Colloïden Eigenschaften zukommen, welche jedem einzelnen Colloïd nicht sämtlich eigen sind, die aber teils von dem einen, teils von dem anderen Colloïd herstammen. Ich werde Gelegenheit haben, später noch öfters auf dieses interessante Verhalten colloïder Gemenge zurückzukommen.

b) Andere Goldpurpursorten.

Eine Arbeit Max Müllers aus dem Jahre 1884 fügt dem Goldpurpur des Cassius andere nicht minder interessante und analog zusammengesetzte Goldpurpursorten hinzu[1]). Ihm ist es gelungen, auch andere Körper ausser Zinnsäure durch Gold rot zu färben, und zwar durch Reduktion von Goldchloridlösung, in welcher dieselben suspendiert waren. Wenn man eine Goldchloridlösung, welche Magnesiumoxyd fein aufgeschlemmt enthält, kocht, so scheidet sich auf dem letzteren Goldoxyd ab nach der Gleichung: $[(x + 3)\ MgO + 2\ AuCl_3 = 3\ MgCl_2 + xMgO + Au_2O_3]$ und färbt es gelb. Beim Erhitzen zum Glühen wird dann das Gold reduziert und färbt das Oxyd um so intensiver rot, je mehr Goldoxyd sich abgelagert hat. Durch Reduktion einer Goldchloridlösung, welche Bariumsulfat in feiner Aufschlemmung enthält, mit Oxalsäure oder besser Traubenzucker unter Erwärmung, tritt Violettrotfärbung des Niederschlages ein; beim Glühen geht diese Farbe in ein reines Rot über. Auf gleiche Weise ist es auch möglich, Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Zinkoxyd und Bleioxyd rot zu färben. Den am schönsten gefärbten Körper hat Müller

[1]) J. pr. Chem. [2] **30**, 252.

aber durch Reduktion von Aluminiumhydroxyd enthaltender Goldchloridlösung erhalten. Versetzt man Kalialaunlösung mit Goldchlorid und dann mit Traubenzucker und einer Lösung von Pottasche bis zur alkalischen Reaktion und erhitzt die Lösung zum Sieden, so wird der gebildete Aluminiumhydroxydniederschlag durch das reduzierte Gold prachtvoll purpurrot gefärbt. Müller hat es nun als vorteilhaft erkannt, auf ganz analoge Weise auch den Zinngoldpurpur darzustellen, da derselbe so immer von gleichem Goldgehalte und gleicher Farbe zu erhalten ist, nämlich durch Reduktion einer Zinnsäure enthaltenden Goldchloridlösung. Er hat somit genau so wie E. A. Schneider einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Zusammensetzung des Goldpurpurs geliefert.

6. Platin, Palladium, Rhodium etc.

(Untersuchungen des Verfassers.)

Das Hydrosol eines anderen edlen Metalles hat schon Clemens Winkler 1885 in Händen gehabt. Er machte die Beobachtung, dass bei der Reduktion von Platin aus seinen Salzen mittels Natriumformiat das reduzierte Platin oft beim Versuche, es auf dem Filter auszuwaschen, plötzlich durchs Filter geht und dann eine undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit bildet. Es ist diese Erscheinung zweifellos auf Bildung des Platinhydrosols zurückzuführen. Durch Anwendung des von Zsigmondy für Gold ausgearbeiteten Verfahrens auf Platinchloridlösung, nur unter Verwendung etwas konzentrierterer Lösungen, ist es mir gelungen, das Hydrosol des Platins zu gewinnen, eine braunschwarze Flüssigkeit, welche ganz allmählich etwas metallisches Platin absetzt. Als vorteilhafteste Verhältnisse zur Gewinnung des Platinhydrosols habe ich nach vielen Misserfolgen folgende erkannt: 75 ccm einer im Liter 0,6 g Platinchlorwasserstoff enthaltenden Lösung werden mit 4 ccm einer $^1/_5$ normalen Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung der Flamme werden 5 ccm einer Formaldehydlösung zugefügt, welche dargestellt ist durch Verdünnen von 1 ccm käuflichen (40 %) Formaldehydes auf 100 ccm. Nach abermaligem Erhitzen werden während des lebhaften Siedens abermals 5 ccm dieser Formaldehydlösung zugesetzt. Bei fortgesetztem Sieden der anfangs hellgelb gefärbten Lösung bemerkt man alsbald ein Dunklerwerden derselben bis zur fast vollkommenen Undurchsichtigkeit. Um eine Ausscheidung unlöslichen Platins, welches beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit leicht eintritt, zu vermeiden, wird dieselbe mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zweckmässig sofort der Dialyse in

einem Pergamentpapiersack, welcher vorher längere Zeit in destilliertem Wasser gelegen hatte, unterworfen. Es gelingt so, ein durchaus haltbares, wenn auch ziemlich verdünntes Platinhydrosol zu gewinnen, welches sich durch Einkochen beträchtlich konzentrieren lässt, ohne unlösliches Platin abzuscheiden. In dicker Schicht ist dasselbe vollkommen undurchsichtig, in dünner lässt es das Licht mit brauner Farbe durch. Zum Gelingen der Reduktion des Platinsalzes zum Metallhydrosol ist ebenso wie bei Darstellung des Goldhydrosoles nach Zsigmondys Vorschrift peinliche Sauberkeit der Gefässe, Anwendung guten destillierten Wassers und genaue Einhaltung der Vorschrift Bedingung.

Weiter habe ich mit Hilfe des Formaldehyds als Reduktionsmittel auch das Hydrosol des Palladiums darzustellen vermocht und zwar unter Anwendung derselben Konzentrationsverhältnisse der Lösungen, wie sie Zsigmondy zur Gewinnung des Goldhydrosols angegeben hat. 25 ccm einer 0,06 %igen Lösung von Palladiumchlorid, verdünnt mit 100 ccm Wasser, werden versetzt mit 4 ccm einer 0,2 normalen Kaliumcarbonatlösung. Während man die Flüssigkeit im lebhaften Sieden erhält, werden 5 ccm der stark verdünnten Formaldehydlösung, wie sie auch bei den übrigen Metallen angewendet wurde, zugefügt, worauf man nach längerer Zeit ein Dunklerwerden der Flüssigkeit bis zur absoluten Undurchsichtigkeit wahrnimmt. Auch dieses Hydrosol lässt sich leicht durch Dialyse reinigen und durch Einkochen konzentrieren.

Zur Gewinnung des Hydrosols des Rhodiums habe ich 50 ccm einer 0,06%igen Lösung von Natriumrhodiumchlorid zum Sieden erhitzt, darauf 10 ccm der schon oft erwähnten verdünnten Formaldehydlösung und dann weiter während des lebhaften Siedens der Lösung 1 ccm $^1/_5$ normal Natronlauge zugefügt, worauf die Flüssigkeit sofort tiefbraun wird. Man erhält noch längere Zeit im Sieden und verdünnt hierauf stark mit Wasser. Leider ist das Hydrosol sehr unbeständig, es fällt sehr bald schwarzes Metall aus. Es ist mir auch nicht gelungen, trotz starken Verdünnens, durch Dialyse das Hydrosol zu reinigen. Nach 24 Stunden hatte sich immer alles Metall auf der Pergamentmembran abgeschieden.

Noch ungünstiger gestaltet sich die Reduktion des Iridiums. Wohl führt die unter vollkommen gleichen Bedingungen wie beim Rhodium vorgenommene Operation zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, es scheidet sich aber aus derselben schon bei längerem Erhitzen bald ein brauner flockiger Niederschlag aus.

Eine Reduktion von Rhutenium- und Osmiumsalzen tritt mit Hilfe von Formaldehyd auch bei Anwendung einer viel stärker konzentrierten Lösung desselben nicht ein, und diese Thatsache ist auch nicht wunderbar, da diese beiden Elemente weit leichter zur Oxydation als zur Reduktion geneigt sind.

7. Silber.

a) Körper, welche früher für Silbersuboxyd angesehen wurden.

In neuerer Zeit ist es auch gelungen, das Silber in den colloïdalen Zustand überzuführen, und es hat sich namentlich der amerikanische Gelehrte Carey Lea um die Entdeckung und Ausarbeitung dieses Verfahrens verdient gemacht. Allerdings hat es bei diesen Untersuchungen nicht an Vorläufern gefehlt und die folgenden Auseinandersetzungen werden zeigen, dass das Hydrosol des Silbers eigentlich ein schon sehr lange bekannter Körper ist, wenn es auch immer für etwas ganz anderes, nämlich ein Oxydulsalz des Silbers, gehalten worden ist. Die Frage nach der Existenz, der Gewinnung und den Eigenschaften des Silberoxyduls und seiner Salze ist schon eine sehr alte und wird bis in die neueste Zeit trotz der Entdeckung des Silberhydrosols und so vieler Arbeiten, welche analytisch bewiesen haben, dass viele für Oxydulverbindungen des Silbers gehaltene Körper Gemische schwarzen Silbers mit anderen Oxyden sind, noch immer erörtert. Im Jahre 1839 beobachtete Wöhler[1]), dass beim Erhitzen von honigsteinsaurem Silber im Wasserstoffstrome auf 100° das ursprünglich weisse Salz nach und nach schwarz wird und sich dann in viel Wasser mit braungelber Farbe löst. Diese Lösung reagiert sauer und setzt binnen kurzer Zeit einen Spiegel von metallischem Silber ab. Er glaubte in dieser braunen Lösung ein Silberoxydulsalz vor sich zu haben. Ganz ähnliche Erscheinungen treten beim Behandeln von zitronensaurem Silber mit Wasserstoff bei 100° auf. Es bildet sich hierbei aus dem weissen Salze eine dunkelbraune Masse, welche beim Auswaschen auf dem Filter zunächst Zitronensäure abgibt, nach Entfernung der Hauptmenge derselben aber mit portweinroter Farbe in Lösung geht. Auch hier hielt er dieselbe für die Lösung eines Silberoxydulsalzes. Beim Erhitzen zum Sieden schlägt die rote Farbe derselben in Grün um und bald wird metallisches Silber niedergeschlagen. Ist zugleich Ammoniak zugegen, so

[1]) Lieb. Ann. **30**, 1.

bekleiden sich oft die Wände des Gefässes mit einem goldglänzenden metallischen Spiegel, der das Licht mit grüner Farbe durchlässt. Durch Kalilauge entsteht in dieser rotbraunen Flüssigkeit ein Niederschlag, der von Wöhler für Silbersuboxyd angesehen wurde; doch fügt er hinzu, dass es auch ein im Entstehungsmoment aus dem Oxydul gebildetes Gemenge von Silberoxyd und Silber sein könnte, da es durch Säuren und Ammoniak in Silber und Oxydsalz zerfällt. Durch Chlorwasserstoffsäure bildet sich ein Körper, über dessen Natur (ob Subchlorid oder Gemenge von Chlorid mit Metall) Wöhler ebenfalls kein bestimmtes Urteil abgibt. von Bibra[1]) dagegen will aus diesem Wöhlerschen Reduktionsprodukte des zitronensauren Silbers durch Salzsäure einen Körper der Formel Ag_4Cl_3, welche er demselben auf Grund mehrerer Analysen erteilt, erhalten haben. Zweifellos enthält nun aber diese von Wöhler erhaltene rote Flüssigkeit das Hydrosol des Silbers, welches durch die Elektrolyten, wie Kalilauge oder Salzsäure sofort gefällt wird, natürlich aber gemengt einmal mit Oxyd, das andere Mal mit Chlorid, da dieselbe ausser dem Hydrosol auch noch Oxydsalze des Silbers aufgelöst enthält. Im Jahre 1887 hat dies auch Wilh. Muthmann[2]) durch Nachprüfung früherer Arbeiten über diesen Gegenstand bewiesen. Er befindet sich da im Widerspruche zu den Ergebnissen der Arbeit von Bibras, im Einklange dagegen mit Spencer Newbury, welcher genau so wie er bei Wiederholung des Wöhlerschen Versuches der Reduktion von zitronensaurem Silber durch Wasserstoff bei 100° zu keinem einheitlichen Körper hat gelangen können. Muthmann hat ausserdem noch beobachtet, dass beim Zerreiben der Reduktionsprodukte sich oft zähe Klumpen bilden, die auf die Gegenwart harziger Produkte, entstanden durch Zersetzung der Zitronensäure, schliessen lassen. Dann hat er das Verhalten der roten Flüssigkeit Elektrolyten gegenüber geprüft und gefunden, dass sowohl Salze als Säuren unter Entfärbung derselben metallisches Silber ausfällen, dass dagegen bei sehr allmählichem Zusatz eines Elektrolyten die rote Farbe der Flüssigkeit zunächst in Gelblich, dann in Grün umgewandelt wird, bevor Fällung eintritt. Unter besonderen Umständen, nämlich beim Behandeln des Reduktionsproduktes mit wenig Ammoniak und schnellem Verdünnen mit Wasser, hat er sogar von vornherein statt der roten eine grasgrüne Flüssigkeit erhalten, welche ebenso wie die

[1]) J. pr. Chem. [2] **12**, 39.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 983.

rote durch Einwirkung von Elektrolyten metallisches Silber ausscheidet. Bei der Dialyse dieser Flüssigkeiten geht wohl Silbersalz wie Ammoniak durch die Membran, dagegen nicht eine Spur der färbenden Substanz, ein Beweis für die colloïdale Natur derselben. Die auf diese Weise gereinigte Flüssigkeit zeigt eine viel bedeutendere Beständigkeit als die ungereinigte, indem bei ersterer grössere Mengen von Elektrolyten zur Ausfällung nötig sind als bei letzterer. Tierkohle entzieht allen diesen Flüssigkeiten die färbende Substanz. Interessant ist endlich auch das von Muthmann beobachtete Verhalten zu Gummi arabicum. Mischt man nämlich die rote Flüssigkeit mit Gummilösung, so reisst derselbe, wenn er durch Alkohol gefällt wird, die rote Substanz mit sich. Beim Wiederlösen der Fällung in Wasser geht aber auch diese wieder in Lösung. Da ferner durch Analyse der Silbergehalt des aus der roten Flüssigkeit gefällten Körpers zu 98,81 %, also als fast reines Silber, gefunden wurde, ist kein Zweifel mehr, dass dieselbe das Hydrosol des Silbers enthält. Weiter möchte ich noch Arbeiten von von der Pfordten[1]) aus dem Jahre 1887 erwähnen, in welchen er Präparate beschreibt, die er als Silberoxydul oder als Salze desselben anspricht. Er beobachtete nämlich, dass eine mit wenig Silbernitratlösung versetzte, sehr verdünnte Lösung von weinsaurem Natrium bei tropfenweisem Zusatz verdünnter Natronlauge einen schwarzen Niederschlag gibt, der nach dem Absitzen, was sehr langsam geschieht, weder filtriert werden kann, da er teilweise durchs Filter geht, noch mit reinem Wasser gewaschen werden darf, da er sich dann grau färbt und an das Wasser einen Teil mit graugrüner Farbe abgibt. Er meinte, in diesem schwarzen Körper weinsaures Silberoxydul vor sich zu haben; in der That ist derselbe aber gewiss nichts anderes als ein Gemisch von Silberoxyd mit colloïdalem Silber, von dem das letztere mit reinem Wasser ein Hydrosol bildet. Dasselbe ist der Fall bei einem anderen von ihm gewonnenen Präparate. Beim Versetzen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, die kein überschüssiges Ammoniak enthält, mit einer konzentrierten Lösung von phosphoriger Säure bildet sich ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, welcher beim Waschen auf dem Filter schliesslich teilweise vom Wasser und ebenso auch von verdünntem Ammoniak aufgenommen wird. Dass von der Pfordten durch Behandeln dieser Präparate mit Natronlauge ein Oxyd von der Formel Ag_4O erhalten haben will, will ich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18,** 1407 und Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 1458.

nur beiläufig erwähnen, ebenso dass ihm von Friedheim[1]) Fehler bei der Bestimmung nachgewiesen worden sind, wodurch diese Formel hinfällig wird. Es sind nun noch viele interessante Untersuchungen über das vermeintliche Silberoxydul angestellt worden, für die Vorgeschichte des colloïdalen Silbers halte ich aber die Erwähnung der vorgenannten Arbeiten für genügend, so dass ich auf einige weitere Untersuchungen nach Beschreibung des colloïdalen Silbers bei Betrachtung einiger dem Goldpurpur verwandter Körper kurz eingehen werde.

b) Untersuchungen Carey Leas über colloïdales Silber.

Im Jahre 1889 veröffentlichte der amerikanische Forscher Carey Lea einige Arbeiten, in welchen er eingehend die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften des colloïdalen Silbers beschreibt. Wie bekannt, kann ja das Silber aus seinen Salzen durch Ferrosulfat reduziert werden. Carey Lea[2]) wendete nun an Stelle des Ferrosulfats das Ferronatriumdoppelsalz einer organischen Säure an und gelangte auf diese Weise zum colloïdalen Silber und zwar zum festen Hydrosol desselben. Seine Vorschrift zur Darstellung desselben lautet folgendermassen: 200 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung werden mit einem Gemisch von 200 ccm einer 30%igen Eisenvitriollösung mit 250 ccm einer 40%igen Natriumcitratlösung, welches durch 50 ccm einer 10%igen Sodalösung alkalisch gemacht worden ist, in der Kälte versetzt. Es entsteht auf diese Weise ein blaulilaer Niederschlag, welcher sich langsam absetzt und dann durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und schliessliches Abfiltrieren von der Reduktionsflüssigkeit befreit werden kann, danach aber eine mehr stahlblaue Farbe annimmt. Durch Wasser bildet derselbe ein tief blutrotes undurchsichtiges Hydrosol, welches aber noch durch Eisensalze und Zitronensäure verunreinigt ist. Diese Elektrolyte können durch mehrmaliges Aufnehmen des festen Hydrosols in der gerade hinreichenden Menge Wasser und Wiederfällen mit wenig salpetersaurem Ammon (oder Ammoniumcitrat und -sulfat oder die entsprechenden Natriumsalze), bis kein Eisen mehr nachweisbar ist, nahezu vollständig entfernt werden. Das flüssige Hydrosol nimmt während dieser Behandlung eine mehr braunrote bis kaffeebraune Farbe an. Zur Analyse des Präparates hat Carey Lea endlich das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2554.
[2]) Americ. Journ. of Science [3] **37**, 476; **38**, 47.

in demselben noch enthaltene Ammonnitrat durch Waschen des festen Hydrosols mit 95%igem Alkohol entfernt, eine Behandlung, die das Hydrosol vollkommen in das Gel überführt. In der so vorbereiteten Substanz fand Carey Lea etwas über 97 % Silber, der Rest bestand aus Zitronensäure und Eisen. Dass nun das Präparat das Silber wirklich als Metall und nicht als ein Oxyd oder als Wasserstoffverbindung enthält, hat Carey Lea durch Erhitzen der Analysensubstanz auf hohe Temperaturen, wobei weder Sauerstoff noch Wasserstoff, höchstens ein wenig Kohlensäure entweicht, bewiesen. Auch beim Behandeln der Substanz mit Schwefelsäure konnte er keine Gasentwickelung bemerken. Dass aber auch die Zitronensäure nicht in bestimmtem stöchiometrischen Verhältnisse zum Silber steht, wurde ihm durch die stets wechselnde Menge derselben klar. Er hat aber weiter nachgewiesen, dass dieselbe auch nicht zum geringsten Teile mit Silber verbunden ist, und zwar hat er zu dem Zwecke die eben reduzierte, also noch ungereinigte Substanz auf einem Filter mit reinem Wasser behandelt, bis mehr als die Hälfte derselben vom Wasser aufgenommen war. Den Rest, welcher offenbar ganz unverändert, aber durch diese Behandlung von der Mutterlauge befreit worden war, hat er dann wiederholt mit Wasser eingedampft, bis alles colloïdale Silber in gewöhnliches graues Metall übergegangen war, wonach es sich zeigte, dass derselbe auch nicht die geringste Menge Zitronensäure mehr enthielt. Das rote flüssige Hydrosol des Silbers (dass wirklich ein colloïdaler Körper vorhanden ist, wird durch die Unfähigkeit desselben, durch die Membran zu diffundieren, bewiesen) lässt nun das Silber durch fast alle Stoffe, selbst Gummi arabicum, ausfallen. Die Salze wirken in dieser Beziehung nicht gleichartig, sondern die Alkali- und Ammoniumsulfate, -nitrate und -citrate schlagen das feste Hydrosol nieder, während die Schwermetallsalze ebenso wie die Säuren das Gel bilden. Die Säuren wirken insofern noch besonders kräftig, als sie bei genügender Konzentration sogar sofort graues Silber niederschlagen und sowohl das feste Hydrosol als das Hydrogel in gewöhnliches graues Silber umwandeln. Das feste Hydrosol besitzt eine blaue oder blauschwarze, das Hydrogel, wie es durch Salze entsteht, eine purpurbraune Farbe. Das letztere ist im stande, durch Behandlung mit bestimmten Salzlösungen, z. B. von Natriumborat, Kalium- und Natriumsulfat und Ammoniumsulfat, endlich auch durch Ammoniak, wieder in das Hydrosol überzugehen. Durch Anfeuchten des Gels mit verdünnter Natriumboratlösung und nachheriges Zufügen von viel Wasser entsteht das ursprüngliche

blutrote flüssige Hydrosol, während die anderen Salze mehr braune oder gelbrote Hydrosole erzeugen. Ersieht man schon aus dem bisher über das Silber Gesagten, dass man zu unterscheiden hat zwischen dem gewöhnlichen grauen Silber, welches nicht colloïdaler Natur ist, und dem colloïdalen Hydrosol und Gel, so hat uns Carey Lea noch eine andere Modifikation des Silbers kennen gelehrt, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird. Bei Anwendung eines anderen Ferrodoppelsalzes, des Kaliumnatriumferrotartrats zur Reduktion der Silbernitratlösung und starker Verdünnung der Reagenzien entsteht nämlich nicht das Hydrosol des Silbers, auch nicht gewöhnliches graues Silber, sondern ein Präparat, welches unter gewissen Bedingungen vollkommenen Goldglanz zeigt. Zu seiner Darstellung hat Carey Lea folgende Vorschrift aufgestellt: 200 ccm einer Silbernitratlösung von 10 % Gehalt werden mit 200 ccm einer 20%igen Seignettesalzlösung versetzt, und das Ganze mit 800 ccm Wasser verdünnt. Diese Lösung wird reduziert mit 107 ccm einer 30%igen Ferrosulfatlösung, die mit 200 ccm einer 20%igen Seignettesalzlösung versetzt ist, verdünnt mit 800 ccm Wasser. Der entstehende Niederschlag ist erst rot, wird aber allmählich schwarz und nimmt beim Eintrocknen, wenn er in dünner Schicht auf Glas oder Papier gebürstet wurde, den schönsten Goldglanz oder, wenn das Präparat länger mit Wasser gewaschen wurde, Kupferglanz an, es kommt also die Oberflächenfarbe des Körpers zum Vorschein. Nach Carey Leas Analysen enthält derselbe 97,8 bis 98,7 % Silber, der Rest besteht aus Ferritartrat. Es ist vielleicht dies dieselbe Modifikation des Silbers, welche schon Wöhler beim Erhitzen seiner roten Flüssigkeit, welche zugleich Ammoniak enthielt, sich an den Wänden des Gefässes hat abscheiden gesehen. Die Gewinnung des Silberhydrosols ist nun nicht auf die Anwendung der vorher beschriebenen Darstellungsweise beschränkt. Carey Lea gibt in seiner dritten Abhandlung[1]) über allotropes Silber (1891) an, dass man es überall da, wo bei Reduktionen von Silberlösungen eine rote oder braune Farbe auftritt, als gegenwärtig anzusehen habe. Die so entstandenen Flüssigkeiten sind allerdings durch die Gegenwart von Elektrolyten sehr unbeständig und setzen bald ein Gel oder gar metallisches Silber ab. Es ist diesem Forscher aber gelungen, auch auf andere Weise beständige Hydrosole zu gewinnen. Wenn z. B. eine Lösung von 28 g Silbernitrat in wenig Wasser in eine Lösung von 40 g Dextrin

[1]) Americ. Journ. of Science [3] **41**, 482.

und 40 g Natronhydrat in 2 l Wasser ganz allmählich eingegossen wird, so bildet sich zuerst zwar ein Niederschlag von Silberoxyd, derselbe verschwindet aber sehr bald und macht einer tiefschwarzroten, in dieser Konzentration undurchsichtigen Flüssigkeit Platz, deren rote Farbe aber beim Eingiessen einiger Tropfen in Wasser sehr schön hervortritt. Beim Neutralisieren der stark alkalischen Flüssigkeit mit Mineralsäuren geht das in derselben enthaltene Hydrosol in das Gel über, ja sogar beim längeren Stehen derselben tritt oft spontane Ausfällung eines tiefroten Gels ein, und die überstehende Flüssigkeit behält nur eine hellziegelrote Farbe bei. Auch Salze wirken gelbildend ein und zwar kann man hier, wie bei dem vorher beschriebenen Silberpräparate, interessante Körper- und Oberflächenfarben beobachten. Wird z. B. die alkalische Flüssigkeit mit ganz wenig einer Lösung von Dinatriumphosphat versetzt, so bildet sich ein kupferroter Niederschlag, welcher nach längerem Waschen mit Wasser auf dem Filter eine tiefgrüne Farbe annimmt. Die kupferrote Substanz trocknet, in dünner Schicht auf Glas oder Papier gestrichen, mit metallisch grüner und die grüne Substanz mit dunkelgoldener oder kupferfarbener Oberflächenfarbe ein. Es erinnern in der Beziehung diese Präparate sehr an manche organische Farbstoffe. Die aus dem Hydrosol niedergeschlagenen Gele sind nun bei weitem nicht so reines Silber, wie das durch Ferrosalz gewonnene Hydrosol und die zugehörigen Gele, es enthalten dieselben vielmehr 8 bis 10% organische Substanz, welche auf keine Weise durch Waschen zu entfernen ist. Man hat deshalb in diesem Präparate ein Gemenge der beiden Colloïde Silber und Dextrin (oder auch ein Oxydationsprodukt des letzteren) anzunehmen. Auch durch Tannin lässt sich in alkalischer Lösung ein Hydrosol des Silbers gewinnen. Es werden zu dem Zwecke 24 g Silbernitrat in wenig Wasser nach und nach zu 72 ccm einer filtrierten 4%igen Tanninlösung mit 24 g Soda in 1200 ccm Wasser gelöst zugegeben. Das so entstehende Hydrosol ist noch beständiger als das durch Dextrin gewonnene. Auch hier tritt bei Neutralisation durch Säuren Gelbildung ein; das entstandene Gel kann aber manchmal durch Ammoniak zum Teile wieder peptisiert werden.

c) Untersuchungen von Prange über colloïdales Silber.

Im Jahre 1890 hat der niederländische Forscher Prange[1]) die Arbeiten von Carey Lea wiederholt und ist im wesentlichen zu den

[1]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **9**, 125.

gleichen Resultaten gekommen wie dieser, nur ist es ihm gelungen, durch geringe Veränderung der Verhältnisse der Reagenzien zu einem noch reineren Silberpräparate zu gelangen. Seine Vorschrift zur Darstellung des Silberhydrosols, welche übrigens bei Lichtabschluss geschehen soll, lautet folgendermassen: Eine Lösung von 50 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser wird in einem Cylinder versetzt mit 150 g Ferrosulfat in 500 ccm Wasser, gemischt mit 280 g Natriumcitrat in 700 ccm Wasser. Der entstandene, nach einer halben Stunde abgesetzte Niederschlag wird durch Abhebern von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und zur Darstellung des flüssigen Hydrosols erst mit wenig Wasser behandelt und dann von einer grösseren Menge aufgenommen. Es entsteht so ein tiefrotes Hydrosol, welches aber noch viel Eisensalz enthält. Das konzentrierteste Sol, welches Prange auf diese Weise darstellte, enthielt im Liter 4,75 g Silber, es war sirupdick und hatte die Farbe des Broms. Diese Hydrosole, die konzentrierten schneller, die verdünnteren langsamer, setzen mit der Zeit einen schwarzen Niederschlag ab. Fast alle Substanzen, auch fein gepulverter Quarz und Graphit, schlagen das Gel nieder, ein Vorgang, welcher mit Entwickelung von Wärme verbunden ist. Bei Ausfällung eines Hydrosols, das 1 Gramm Silber in 2,179 l enthält, durch eine konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrat werden 250,98 cal und eines Sols, das 1 g Silber in 0,2258 l enthält, 126,73 cal frei, woraus zugleich die grössere Unbeständigkeit konzentrierterer Hydrosole zu erkennen ist. Bei der Dialyse der roten Flüssigkeit geht nur Eisensalz und keine Spur von Silber durch die Membran, ein Beweis für die colloïdale Natur des Silbers. Zur Vorbereitung des colloïdalen Silbers für die Analyse befreite Prange den nach der Reduktion entstandenen Niederschlag mit Hilfe eines Büchnerschen Trichters von der Reduktionsflüssigkeit, nahm denselben mit möglichst wenig Wasser auf, fällte wieder mit der gerade hinreichenden Menge Ammoniumnitrat und wiederholte diese Manipulation, bis kein Eisen mehr in der überstehenden Flüssigkeit nachweisbar war. Dann entfernte er das Ammonsalz mit 90%igem Alkohol, bis mit Nesslerschem Reagens kein Ammoniak mehr nachweisbar war und trocknete endlich die fein verteilte Substanz im Exsikkator. Durch diese Manipulationen wird auch hier das colloïdale Silber ganz in das Gel verwandelt. Es ist bläulichschwarz und gibt mit Quecksilber ein Amalgam. Durch Säuren wird, wie ja auch schon Carey Lea beobachtete, dasselbe in weisses Silber übergeführt, und zwar ist dieser Vorgang ebenfalls mit einer Wärmetönung verbunden: durch Schwefelsäure werden aus 1 g der

Substanz 59 bis 60 cal frei. Beim Erhitzen der Substanz verliert dieselbe 1,27% an Gewicht, durch Salpetersäure wird nicht alles gelöst, 0,69% bleiben als Fe_2O_3 ungelöst zurück, sie enthält demnach 98,04% Silber. Nach den Ergebnissen dieser Analyse kann also kein Suboxyd des Silbers, etwa von der Formel Ag_4O vorliegen; denn dieses müsste beim Erhitzen 3,56% an Gewicht verlieren. Ausserdem erhielt Prange aus 1,562 g Substanz beim Erhitzen im Kohlensäurestrome 1,5 ccm Gas und die Substanz hatte 0,038 g an Gewicht verloren. Wenn nun so viel Gramm Wasserstoff oder Sauerstoff abgegeben worden wären, hätten 431 ccm Wasserstoff oder 28 ccm Sauerstoff gefunden werden müssen. Es ist also die fragliche Substanz weder ein Hydrür noch ein Oxyd.

d) Untersuchungen von E. A. Schneider über colloïdales Silber.

Sehr eingehend mit der Reindarstellung des colloïdalen Silbers hat sich E. A. Schneider beschäftigt[1]). Weder Carey Lea noch Prange haben in ihren Hydrosolen reines colloïdales Silber in Händen gehabt. Schneider hat nun ein sehr einfaches Verfahren gefunden, einen Grad von Reinheit des Silberhydrosols zu erlangen, wie er grösser nicht zu erzielen sein dürfte. Nachdem er die Reduktion des Silbernitrates genau nach der Vorschrift von Carey Lea vorgenommen hatte, hat er das gewonnene feste Silberhydrosol zuerst durch Dekantieren und dann durch Absaugen mit einem geeigneten Filter an der Wasserstrahlluftpumpe von der Reduktionsflüssigkeit befreit. Durch Aufnahme dieses Produktes mit Wasser erhielt Schneider ein flüssiges Rohhydrosol, welches im Liter 17,034 g Silber und 0,362 g Eisen, also noch einen Eisengehalt von 2,12% auf Silber berechnet hatte. Diese Flüssigkeit versetzte er unter Umschütteln mit Alkohol, bis sich ein Niederschlag bildete, und setzte dann in dieselbe ein mit der Wasserstrahlluftpumpe verbundenes, poröses Thonfilter ein. Hierdurch wurde die Flüssigkeit eingesaugt, während die festen Teilchen des Silberhydrosols sich an der Aussenwand als schillernde Kruste absetzten. Wurden nach längerer Zeit die Poren des Filters auf diese Weise zu sehr verstopft, so hob er dasselbe heraus, liess die Luftpumpe noch einige Zeit gehen, bis das angesetzte Silber ganz trocken erschien, und nahm es dann mit Wasser auf. Durch diese Methode erlangte er ein flüssiges Hydrosol, welches im Liter 12,248 g Silber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1281.

und 0,038 g Eisen enthielt; der Eisengehalt, bezogen auf Silber, betrug somit nur noch 0,31%. Ferner hat Schneider das Hydrosol des Silbers in ein Organosol und zwar in Aethylalkohol und ein solches in Glycerin überführen können[1]). Das erstere hat er nach zwei Methoden gewonnen, deren erste die gleiche ist, wie die von ihm zur Darstellung des Organosols in Alkokol vom Auroaurisulfid angewendete. nämlich Dialyse des Hydrosols in absoluten Alkohol. Er erhielt so ein Organosol, welches 99,30% Alkohol, 0,1746% Silber und 0,53% Wasser enthielt. Die zweite Methode besteht darin, das durch Fällen aus dem Hydrosol mit einer grösseren Menge Alkohol ausgeschiedene und mit einem porösen Thonfilter abgesaugte colloïdale Silber in absoluten Alkohol zu bringen, von welchem es vollkommen aufgenommen wird. Dieses Organosol hat meist eine vom Hydrosol abweichende Farbe. Bei genügender Verdünnung mit Alkohol ist es im durchfallenden Lichte tief chlorophyllgrün gefärbt mit einem bläulichen Stich, im auffallenden dagegen erscheint es stark braunviolett getrübt. Jedoch berichtet Schneider in einer späteren Mitteilung[2]) auch von einem prächtig weinroten Organosol des Silbers, welches er nach 12tägiger Dialyse erhalten hatte. Aus dem Organosol des Silbers in Alkohol kann endlich durch Aetherzusatz das colloïdale Silber gefällt werden, und zwar ist es möglich, dieses feste Sol zu trocknen, ohne dass es in das Gel übergeht. Es stellt diese Methode wohl die beste Darstellungsweise eines festen und trockenen Sols des Silbers dar. Schneider hat nun auch die Farben des flüssigen Sols mit den nach Abdunsten des Lösungsmittels auf Glas zurückbleibenden Silberspiegeln verglichen und dieselben komplementär gefunden, eine Thatsache, welche ja schon Carey Lea wahrgenommen hatte. Das braune Hydrosol trocknet nämlich zu einem blauweissen Spiegel, das grüne Organosol dagegen zu einem goldgelben Spiegel ein. Das zweite von Schneider dargestellte[3]) Organosol des Silbers wird gewonnen durch Versetzen des alkoholischen Organosols mit dem gleichen Volumen Glycerin und Abdunsten des Alkohols im Vakuum über Schwefelsäure. Dasselbe ist ausgezeichnet beständig; denn es zeigt auch nach mehreren Monaten noch keine Spur von Sedimentation. Schon mit dem unreinen Hydrosol des Silbers, welches ja noch Eisen an Zitronen- und Schwefelsäure gebunden enthält, hatte Schneider

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1166.
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **3**, 78.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 339.

Ausfällungsversuche mit Salzsäure angestellt[1]) und dabei gefunden, dass neben dem als Hauptmenge ausgefällten Gel des Silbers ziemlich viel Chlorsilber und zwar mit wachsender Menge Säure auch wachsende Menge desselben gebildet wird. Er wiederholte diese Versuche später mit dem reinen Hydrosol und fand, dass auch hier aber nur geringe Mengen Chlorsilber sich bilden, wodurch nachgewiesen ist, dass die Gegenwart des Ferrisalzes hauptsächlich an der Chlorsilberbildung schuld ist. Elektro-chemische Versuche[2]) zeigten ihm aber zugleich, dass Chlorwasserstoff auch auf fein verteiltes Silber nach der Gleichung $HCl + Ag = AgCl + H$ wirkt und dass die Silberteilchen den gebildeten Wasserstoff auf sich anhäufen und erst nach und nach abgeben, so dass er nicht direkt nachgewiesen und gemessen werden kann.

e) Technisches Verfahren zur Gewinnung colloïdalen Silbers.

Auch technisch wird jetzt das colloïdale Silber zum Zwecke medizinischer Verwendung gewonnen und zwar nach einer ähnlichen Vorschrift, wie sie Carey Lea vorgeschlagen hat. Es wird hier ein Doppelsalz des Silbers, gewonnen durch Versetzen einer Silbernitratlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniumcitrat, durch die nötige Menge Ferrosulfatlösung reduziert. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher nach Trennung von der Reduktionsflüssigkeit einigemal mit Ammoniumcitratlösung gewaschen und endlich mittels eines porösen Thonfilters abgesaugt wird. Die auf diese Weise gebildete, am Filter haftende halbtrockene Masse wird endlich im Vakuumexsikkator vollkommen zur Trockene gebracht. Das Präparat stellt in diesem Zustande schwarze, harte Brocken dar, welche oft einen goldigen, manchmal auch mehr bleiartigen Glanz auf der Oberfläche zeigen. Dieselben werden von Wasser mit tief kaffeebrauner Farbe unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Bodensatzes aufgenommen. Dieses flüssige Hydrosol ist sehr haltbar, eine spontane Ausfällung allen Silbers tritt nie ein, jedoch bildet sich ganz langsam ein zunehmender Bodensatz sehr feinen, schwarzen und unlöslichen Silbers, wahrscheinlich infolge der Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten, welche von der Darstellung her noch vorhanden sind.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3370.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1440.

f) Untersuchungen E. v. Meyers und des Verf. über colloïdales Silber.

E. v. Meyer und ich untersuchten[1]) nun das Verhalten dieses flüssigen Silberhydrosols zu Elektrolyten in qualitativer und teils auch quantitativer Hinsicht. Das Resultat dieser Untersuchung sei im folgenden kurz zusammengestellt. Alle Elektrolyte bewirken in dem flüssigen Hydrosol eine Fällung und zwar erzeugen die Säuren und alle Schwermetallsalze (eingerechnet die Erdalkalisalze) und die Alkali- und Ammoniumsalze derjenigen Säuren, welche unlösliche Silbersalze besitzen, das Gel des Silbers. Nur die Chloride der Schwermetalle zeigen noch insofern ein besonderes Verhalten, als sie unter Bildung von hauptsächlich Chlorsilber neben wenig Silber zu Chlorüren reduziert werden. So finden z. B. folgende Reaktionen statt:

$$Ag\ (coll) + FeCl_3 = AgCl + FeCl_2$$
$$Ag\ (coll) + CuCl_2 = AgCl + CuCl \text{ und}$$
$$Ag\ (coll) + HgCl_2 = AgCl + HgCl.$$

Die letztere Reaktion ist insofern noch von Interesse, als bei geringer Konzentration der Sublimatlösung sich nicht die Gele der betreffenden Chlorüre ausscheiden, sondern sowohl AgCl als HgCl ein flüssiges Hydrosol als milchige Flüssigkeit bilden. Alle Alkali- und Ammoniumsalze derjenigen Säuren, welche lösliche Silbersalze bilden, erzeugen aus dem flüssigen das feste Hydrosol des Silbers, wie ja auch schon Carey Lea an seinem Hydrosol bei Anwendung von Ammoniumnitrat, -sulfat oder -citrat und den entsprechenden Natriumsalzen beobachten konnte. Bei quantitativer Prüfung dieser Verhältnisse erkannten wir, dass von den das Gel des Silbers bildenden Salzen nur sehr geringe Mengen (ungefähr $^1/_2$ ccm) bei gleicher Konzentration des Silberhydrosols (25 ccm eines 0,1%igen Sols) und Anwendung normaler Salzlösungen zu dieser Umwandlung nötig sind, während von den das feste Hydrosol ausscheidenden Salzen viel mehr und zwar immer die gleiche Menge (14 ccm) zur Ausfällung erforderlich ist. Wir untersuchten dann, ebenfalls in quantitativer Hinsicht, die Einwirkung der Säuren auf das Silberhydrosol und konnten hiebei sehr interessante Gesetzmässigkeiten beobachten. Zunächst wurde diese Untersuchung so ausgeführt, dass zu dem Hydrosol von gleichem Silbergehalte tropfenweise die betreffende Säure von bekanntem Konzentrationsgrade, meist in normaler Lösung oder Bruchteilen derselben, zugegeben wurde. Konnte durch diese Versuche schon annähernd

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 241.

eine indirekte Proportionalität zwischen der Menge der zuzusetzenden Säure, um gerade Ausfällung zu erzielen, festgestellt werden (wie Tabelle I zeigt), so erkannten wir auch den grossen Einfluss, den eine Veränderung des Verdünnungsgrades des Hydrosols in dieser Hinsicht ausübt, indem mit der Stärke der Verdünnung auch die Menge der gerade Ausfällung bewirkenden Säure zunimmt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Anordnung des Versuches nicht geeignet war, diese Verhältnisse ganz scharf zu erkennen, da die Zeit der Einwirkung der Säuren nicht in Rücksicht gezogen worden war. Es erschienen deshalb schwache Säuren stärker, als sie eigentlich sind, da sie in grösserer Menge zugesetzt werden mussten, um Ausfällung herbeizuführen und infolgedessen die zuerst zugesetzten Tropfen viel längere Zeit einwirken konnten als bei starken Säuren, von denen wenige Kubikcentimeter genügten, diesen Erfolg zu erreichen. Diesem Uebelstande sind wir dadurch begegnet[1]), dass wir mit einem Male eine gewisse Menge Säure zum Silberhydrosol zufliessen liessen und die Zeit beobachteten, nach welcher gerade Ausfällung eingetreten war. Wir zogen dann die Mengen Säure, welche in derselben Zeit gerade Ausfällung bewirkten, in Vergleich und konnten beifolgende Tabelle II aufstellen. Aus beiden Versuchsreihen kann man die Gesetze ableiten, dass die Menge der zuzusetzenden Säure unter gleichen Verhältnissen (Anwendung derselben Menge Silberhydrosol gleichen Gehaltes und äquivalenter Menge Säure) umgekehrt proportional ihrer Affinitätsgrösse ist, dass dieselbe ebenfalls in umgekehrtem Verhältnis steht zum Verdünnungsgrade sowohl der Säure selbst, als auch des Silberhydrosols. Bei allen diesen Ausfällungsversuchen zeigt sich eine eigenartige Farbenänderung des Silberhydrosols: das ursprünglich kaffeebraune Sol nimmt bei Einwirkung der Säuren nach und nach eine dunklere braunviolette Farbe an, die plötzlich in ein tiefes Grün umschlägt. Dann erst tritt Ausscheidung des Silbers ein. Eine ganz ähnliche Farbenwandlung hatte auch Muthmann bei seinen Versuchen der Einwirkung von Salzen auf die rote, nach dem Wöhlerschen Verfahren dargestellte Flüssigkeit beobachtet, ja schon Wöhler selbst hatte diese Grünfärbung beim Erhitzen seiner roten Flüssigkeit zum Sieden wahrgenommen. Ferner möchte ich noch auf eine andere Erscheinung, welche unter besonderen Verhältnissen bei diesen Ausfällungsversuchen auftritt, hinweisen, welche aber nach dem beim Goldpurpur über Gemische von Colloïden Gesagten nicht sehr merk-

[1]) J. pr. Chem. [2] **57**, 540.

Tabelle I.

I.	II.	III.	IV.
Angewandte Säure	Hydrosol des Silbers 5 ccm mit 0,025 g Ag verdünnt mit	Verbrauch an Säure in Kubikcentimeter: Umschlag in Grün	Verbrauch an Säure in Kubikcentimeter: Ausfällung
1. Schwefelsäure $^1/_5$ normal	20 ccm aq	1,52 1,65 1,45	2,3 2,1 } 2,13 2,0
dto.	45 ccm aq	2,25 2,00 2,10	3,05 2,90 } 2,95 2,90
dto.	95 ccm aq	2,77 2,80	4,40 4,65 } 4,52
dto.	195 ccm aq	5,25 4,80	6,85 6,75 } 6,80
2. Ameisensäure normal	20 ccm aq	3,05 2,80 2,65	4,62 5,08 } 4,75 4,55
3. Monochloressigsäure normal	20 ccm aq	0,62 0,65 0,65	0.85 0,95 } 0,93 1,00
4. Trichloressigsäure normal	20 ccm aq	schwer zu beobachten	0,25
5. Cyanessigsäure normal	20 ccm aq	— 0,47 0,48	0,80 0,82 } 0,80 0,77
dto.	45 ccm aq	0,85 0,85	1,38 1,30 } 1,34
dto.	95 ccm aq	1,10 1,30	2,25 2,05 } 2,15
6. Oxalsäure normal	20 ccm aq	0,78 0,70	1,20 1,20 } 1,20
dto.	45 ccm aq	1,30 1,40	2,22 2,30 } 2,26
dto.	95 ccm aq	2,10	4,10
7. Malonsäure normal	20 ccm aq	1,48 1.50	2,40 2,42 } 2,41
dto.	45 ccm aq	2,28 2,28	2,93 3,78 } 3,85
dto.	95 ccm aq	3,25 3,07	5,73 5,69 } 5,71
8. Bernsteinsäure normal	20 ccm aq	9,40 10,10	16,10 16,40 } 16,25
9. Weinsäure normal	20 ccm aq	2,90 2,50	3,70 3,80 } 3,75

Tabelle II.

I.	II.	III.	IV.
Angewandte Säure	Hydrosol des Silbers 5 ccm mit 0,025 g Ag verdünnt mit	Mengen der zugesetzten Säure	Zeit, nach welcher Umwandlung eingetreten ist
$^1/_{10}$ normal Schwefelsäure	20 ccm Wasser	3 ccm	30 Sekunden
		2,8 ccm	45 „ 45 „ 45 „
		2,6 ccm	55 „ 55 „ 60 „
		2,4 ccm	70 „ 65 „
$^1/_{10}$ normal Schwefelsäure	10 ccm Wasser	1,8 ccm	30 Sekunden 35 „
		1,7 ccm	40 „ 45 „
		1,6 ccm	55 „ 60 „
$^1/_5$ normal Schwefelsäure	20 ccm Wasser	1,5 ccm	30 Sekunden 30 „
		1,4 ccm	45 „ 40 „ 40 „
		1,3 ccm	50 „ 55 „
		1,2 ccm	75 „ 70 „
$^1/_5$ normal Schwefelsäure	10 ccm Wasser	1,0 ccm	20 Sekunden 20 „
		0,9 ccm	30 „ 30 „
		0,8 ccm	50 „
$^1/_2$ normal Schwefelsäure	20 ccm Wasser	0,6 ccm	35 Sekunden 35 „
		0,5 ccm	50 „ 55 „ 55 „

würdig, sondern vielmehr natürlich ist. Wird nämlich das Silberhydrosol mit sehr beständigen Colloïden, wie z. B. Eiweiss, Gelatine, Agar-Agar oder Gummi arabicum versetzt, so tritt durch Elektrolyte erst dann eine Fällung ein, wenn auch diese beständigen Colloïde gelatiniert werden. Das gegen Elektrolyte wenig beständige Silberhydrosol wird sonach durch das beständigere Colloïd geschützt, es nähert sich in seinen Eigenschaften dem letzteren. Durch dieselbe Thatsache wird auch der folgende Versuch erklärt: Bekanntlich wird ammoniakalische Silbernitratlösung durch Formaldehyd und andere organische Reduktionsmittel unter Spiegelbildung, also Abscheidung unlöslichen Silbers reduziert, setzt man dagegen Eiweisslösung oder Gelatine zu, so erkennt man, wie sich die ganze Flüssigkeit nur tiefbraun färbt und erst beim starken Erhitzen Silber, aber gemengt mit dem dann auch gelatinierten anderen Colloïd, abscheidet. Die Gegenwart des beständigen Colloïds verhindert den Uebergang des zuerst in colloïdalem Zustand entstehenden Silbers in unlösliches. Auf dem gleichen Prinzipe beruht auch die durch Carey Lea entdeckte Darstellung colloïdalen Silbers in alkalischer Lösung durch Gerbsäure und Dextrin. Das Alkali würde das Hydrosol des Silbers allein sofort gelatinieren, die Gegenwart des beständigen Colloïds verhindert aber diese Umwandlung. Wird aber das Alkali neutralisiert, so scheidet sich das Gel des Silbers, gemengt mit dem nun auch in den Gelzustand übergegangenen anderen Colloïd ab. Daher kommt es auch, dass Carey Lea es nicht vermocht hat, dieses Gel des Silbers frei von organischer Substanz zu erhalten. Ich habe schon einmal Gelegenheit gehabt, das Verhalten eines Hydrosols dem elektrischen Strome gegenüber zu beschreiben, ich möchte auch meine diesbezüglichen Beobachtungen am colloïdalen Silber nicht unerwähnt lassen. Schon Barus und E. A. Schneider[1]) haben elektrische Widerstandsbestimmungen sowohl mit dem flüssigen Hydrosol als auch dem trockenen Gel ausgeführt und gefunden, dass das colloïdale Silber ein fast vollkommener Isolator ist und die geringe Leitfähigkeit nur den unvermeidlichen Verunreinigungen des Hydrosols an Elektrolyten zuzuschreiben ist. Eine Fortbewegung des Colloïds tritt aber doch, wie ich an einem allerdings nicht ganz reinen, flüssigen Hydrosol beobachten konnte, ein. Es scheidet sich nämlich an der Kathode schwammiges, graues Silber ab, ein Vorgang, der sicherlich den Verunreinigungen zuzuschreiben ist, da bei dem nach Schneiders Vorschrift gereinigten Hydrosol diese Aus-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 8, 278.

scheidung nicht zu beobachten ist. An der Anode aber, also durch Wanderung mit der negativen Elektrizität setzt sich ein schwarzbrauner Schlamm ab, der von Wasser in ein tiefgrünes flüssiges Hydrosol umgewandelt wird. Lässt man dagegen dieses schwarzbraune, feste Hydrosol an der Platinelektrode eintrocknen, so entsteht ein vollkommen dem metallischen Golde gleichender Ueberzug, welcher unter Wasser sich in gewöhnliches, weisses Silber umwandelt. Es entsteht auf diese Weise gewiss dieselbe wie von Carey Lea dargestellte goldglänzende Modifikation des Silbers. Was endlich das Verhalten des colloïdalen Silbers zu metallischem Quecksilber betrifft, so hat, wie schon erwähnt, Prange das Gel desselben amalgamieren können. Aus dem flüssigen Hydrosol aber wird von Quecksilber, wie ja auch Zsigmondy an seinem Goldhydrosol beobachten konnte, keine Spur Silber aufgenommen. Nach monatelangem Stehen des Hydrosols über Quecksilber nimmt die Intensität der Farbe desselben nicht im geringsten ab.

g) Körper, welche früher für silbersuboxydhaltig angesehen wurden.

Ich muss nun noch einmal auf einige Arbeiten über Silbersuboxydulverbindungen eingehen, welche sämtlich Körper beschreiben, die nach unserer jetzigen Erkenntnis gewiss nichts anderes sind als Niederschläge schwarzen Silbers auf Oxyden oder Hydraten, welche sich also dem Goldpurpur an die Seite stellen lassen. Im Jahr 1857 veröffentlichte Rose eine Arbeit[1]) über die Einwirkung von Silberoxyd auf verschiedene Salze und hat da unter anderem auch die Reaktion desselben gegen Mangansulfat und Ferrosulfat studiert. In beiden Fällen bildet sich ein schwarzer Körper, den Rose für silbersuboxydhaltig hielt. So hat er einmal Silberoxyd in Manganosulfatlösung eingetragen und beobachtet, dass auf diese Weise das Silberoxyd in einen schwarzen Körper übergeht, welcher Mangan und Silber enthält, dessen Zusammensetzung aber verschieden ist, je nachdem kalte oder heisse Manganosulfatlösung angewendet wird. Am leichtesten bildet sich dieser Körper beim Behandeln einer ammoniakalischen Silbernitratlösung mit soviel Manganosulfatlösung, dass die Silberlösung in mässigem Ueberschusse bleibt. Rose hielt das schwarze Reaktionsprodukt für eine Verbindung von Ag_4O mit Mn_2O_3, aller Analogie nach namentlich mit den von Pillitz analysierten Körpern, auf dessen Untersuchungen ich noch ausführlich einzugehen gedenke, handelt

[1]) Pogg. Ann. **101**, 226.

es sich aber um ein Gemisch schwarzen Silbers mit einem Manganoxyd. Eine ganz analoge Reaktion findet bei der Einwirkung von Ferrosulfatlösung auf Silberoxyd statt, indem ebenfalls das letztere in einen schwarzen Körper verwandelt wird. Auch hier entsteht derselbe am besten beim Eintröpfeln einer mit Ammoniak behandelten Silbernitratlösung, bis sich das zuerst gebildete Silberoxyd gerade wieder gelöst hat, in eine zur vollkommenen Reduktion unzureichende Menge Ferrosulfatlösung. Diese Reaktion ist so charakteristisch, dass sie Rose zum Nachweise von Silber oder Ferrosalz vorgeschlagen hat; denn schon bei äusserster Verdünnung der Reagenzien entsteht eine tintenartige, schwarze Flüssigkeit. Auch dieses Reduktionsprodukt hielt Rose für silberoxydulhaltig, die Entstehungsweise desselben spricht aber auch hier für ein Gemisch schwarzen Silbers mit Eisenoxyd oder -hydroxyd.

Eine durch scharfe analytische Belege sehr wertvolle Arbeit stammt von Pillitz[1]) her. Dieselbe beweist die Nichtexistenz von Silberoxydul in einigen früher für solches angesehenen Präparaten. Es lassen sich alle früheren Litteraturangaben über Silberoxydul in den Satz zusammmenfassen: sobald neutrale Silbernitratlösung in ein alkalisches, reduzierendes Medium gelangt, scheidet sich tiefschwarzes Silberoxydul aus. Pillitz hat nun einige solcher Körper analysiert.

Wenn zu einer Lösung von Antimontrioxyd in überschüssiger Kali- oder Natronlauge Silbernitrat zugefügt wird, so bildet sich ein Gemenge von Silberoxyd mit einem schwarzen flockigen Niederschlage, aus dem das erstere durch Ammoniak entfernt werden kann. Pillitz analysierte den schwarzen Rückstand und kam nach dem Ergebnisse der sehr verwickelten analytischen Operationen (es wurde die Substanz mit Quecksilber behandelt, um die vorhandenen freien Metalle von Verbindungen derselben zu trennen, und dieses im Vakuum abgedunstet und der Rückstand analysiert, dann wurde durch Erhitzen derselben im Wasserstoffstrome sowohl aus dem Gewichtsverluste als dem gebildeten Wasser der Sauerstoffgehalt bestimmt und endlich das Präparat noch nach gewöhnlichen Methoden analysiert) zu dem Resultat, dass derselbe aus einem Gemenge von metallischem Silber, Antimon und antimonsaurem Kalium besteht.

Beim Eingiessen einer Silbernitratlösung in eine alkalische mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimontrichlorid sollte ebenfalls Silberoxydul entstehen. Pillitz trennte auch hier von dem Präparate durch

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. **21**, 27.

Ammoniak das gleichzeitig gebildete Silberoxyd und analysierte nach dem Trocknen den schwarzen Rückstand. Schon der Augenschein zeigte ihm hier, dass es sich nicht um einen einheitlichen Körper handeln konnte, es waren dem Präparate harte, durchsichtige Krystalle beigemengt, welche sich als $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ erwiesen. Die Analyse ergab weiter metallisches Silber und Antimon und eine bedeutende Menge Chlorsilber. Wie das vorige zeigte auch dieses Präparat je nach den Umständen der Darstellung eine wechselnde Zusammensetzung. Auch bei Reduktion von Silbernitratlösung mit einer Lösung von Zinnoxydul in Alkali oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung entsteht neben Silberoxyd ein schwarzes Produkt, welches man früher für ein Suboxyd des Silbers angesehen hatte. Pillitz untersuchte dieses von Silberoxyd befreite Produkt und fand, dass dasselbe ein Gemenge von schwarzem Silber mit wasserhaltiger Zinnsäure darstellt, dem auch bei Anwendung von alkalischer Zinnchlorürlösung nur Spuren von Chlorsilber beigemengt sind. Ich habe diesen Versuch unter Anwendung alkalischer Zinnchlorürlösung und einer mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak und wenig Natronlauge zur Vermeidung der Bildung von Silberoxyd versetzten Silbernitratlösung wiederholt und kann die Resultate von Pillitz in jeder Beziehung bestätigen. Ich erhielt einen Körper, welcher im Durchschnitt 80,96% Silber und 16,67% Zinnoxyd enthielt.

h) Silberpurpur, ein Analogon des Goldpurpurs des Cassius.

(Untersuchung des Verfassers.)

Es ist mir ferner auch gelungen, ein Hydrosol dieses zinnsäurehaltigen Präparates darzustellen, eine Thatsache, welche dasselbe dem Goldpurpur vollkommen an die Seite stellt, so dass man mit voller Berechtigung von einem Silberpurpur sprechen kann. Schon Zsigmondy wies am Schlusse seiner Abhandlung über den Goldpurpur auf die Existenz eines solchen colloïdalen Silberpurpurs hin. Ich reduzierte eine Lösung von 5 g Silbernitrat, gelöst zu 50 ccm, welche mit 50 ccm einer 10%igen Ammoniumcitratlösung und Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt worden war, durch Eingiessen in eine Lösung von 4 g Zinnchlorür in wenig Wasser, welche unter Zusatz von 150 ccm einer 5%igen Ammoniumcitratlösung durch Ammoniak genau neutralisiert worden war, und erhielt auf diese Weise das feste Hydrosol des Silberpurpurs, einen schwarzvioletten feinen Niederschlag, welcher mit reinem Wasser genau wie das Hydrosol des Silbers ein tiefbraunes flüssiges Hydro-

sol gibt. Schon bei qualitativer Prüfung dieses Hydrosols, nämlich beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure, zeigt sich sein Zinngehalt. Nach der Analogie der Darstellungsweise dieses Hydrosoles mit der des von Pillitz analysierten Körpers, ist schon der Schluss gewiss berechtigt, dass dieses Zinn als wasserhaltige Zinnsäure vorhanden ist. Es wird diese Annahme aber bewiesen durch eine von mir ausgeführte Synthese des Produktes aus dem Hydrosol des Silbers und dem nach Zsigmondy gewonnenen Hydrosole der Zinnsäure. Durch Mischen der beiden flüssigen Hydrosole im richtigen Verhältnisse und Ausfällen des festen Hydrosoles durch eine geeignete Salzlösung, z. B. Ammoncitrat, bin ich zu genau demselben Körper mit gleichem Aussehen, gleichen Eigenschaften und gleichem Gehalte an Silber und Zinn gelangt. Es ist dies derselbe Weg des Beweises, den Zsigmondy zur Aufklärung der Zusammensetzung des Goldpurpurs eingeschlagen hat.

Einige andere von mir gewonnene Präparate enthalten unzweifelhaft die Metalle in colloïdalem Zustande und sind als Analoga des Goldpurpurs zu betrachten. Es ist zwar nicht gelungen, diese colloïdalen Metalle in freier Form zu gewinnen, ich zweifle sogar an der Möglichkeit, dieselben in reinem Zustande darstellen zu können, da sie entweder nicht existenzfähig oder doch zum mindesten sehr unbeständig sind, es ist mir aber geglückt, sie gemengt mit einem anderen sehr beständigen Colloïd, nämlich der colloïdalen Zinnsäure, zu erhalten.

8. Quecksilber.

(Untersuchung des Verfassers.)

Von diesen Körpern ist zunächst das colloïdale Quecksilber von Interesse, welches ich im Jahre 1898 eingehend beschrieben habe[1]). Es lag natürlich zuerst nahe, zu versuchen, dasselbe auf analoge Weise darzustellen wie das colloïdale Silber. Diese Versuche sind missglückt, da Ferrosalze auf Quecksilberoxydulsalze nicht einwirken. Dann versuchte ich unter Zusatz beständiger Colloïde zur stark verdünnten Quecksilberoxydulsalzlösung eine Reduktion desselben zu colloïdalem Metall durch Phenylhydrazin, Traubenzucker, Acetaldehyd herbeizuführen; es entstand bei diesen Versuchen aber immer graues, gewöhnliches Quecksilber. In der qualitativen und quantitativen Analyse wird zum Nachweise und der Bestimmung von Quecksilber dieses aus seinen Salzen (hauptsächlich dem Chloride) in stark saurer Lösung beim Erhitzen reduziert in Form eines grauen Niederschlages, welcher

[2]) J. pr. Chem. [2] **57**, 484.

sich auch zu Metallkugeln vereinigen lässt. Ich versuchte nun unter Vermeidung eines grossen Säureüberschusses bei Anwendung von Quecksilberoxydulnitrat eine Reduktion durch Zinnchlorürlösung. Der Erfolg bestätigte meine Erwartungen. Es trat nämlich sofort eine tiefbraune Färbung ein, die mir die Gegenwart colloïdalen Metalles verriet. Zugleich zeigte die Flüssigkeit vollkommen die Eigenschaften eines Hydrosoles, indem durch Säure- oder Salzzusatz Ausfällung eintrat. Ein Nachteil ist aber bei Anwendung gerade dieses Zinnoxydulsalzes zu verzeichnen: das bei der Reduktion entstehende Zinnchlorid wirkt nämlich rückwärts nach und nach auf das colloïdale Quecksilber ein und führt es ganz analog der Einwirkung von Metallchloriden auf colloïdales Silber teilweise in Quecksilberchlorür über, wobei ausserdem noch Gelatinierung eintritt. Zwar verzögert ein Zusatz beständiger Colloïde, wie Eiweiss-, Gelatine- oder Gummilösung, diese Wirkung, doch konnte ich bis jetzt diese Methode der Reduktion (Anwendung reinen Zinnchlorürs) nicht technisch gebrauchsfähig machen. Um diesen Uebelstand zu umgehen, zog ich andere Zinnoxydulsalze in den Bereich meiner Versuche, verwendete z. B. zunächst Zinnoxydulsulfat, da dieses im Handel zu haben ist. Beim Einbringen der Quecksilbersalzlösung in die Lösung dieses Reduktionsmittels entsteht sogleich ein brauner, flockiger Niederschlag, welcher von reinem Wasser nicht aufgenommen wird, also ein Gel darstellt. Beim Behandeln desselben mit Ammoniumcitrat wird er aber schwarz und nimmt eine viel feinere Struktur an, er geht in das feste Hydrosol über; denn Wasser nimmt ihn mit tiefbrauner Farbe auf. Nach vielen Versuchen habe ich endlich als geeignetstes Reduktionsmittel das Zinnoxydulnitrat erkannt. Dasselbe gewann ich zuerst durch Wechselwirkung von Bleinitrat auf Zinnoxydulsulfat, doch lässt es sich bedeutend einfacher gewinnen, wenn man das gut ausgewaschene, also von Chlor befreite und nach der Gleichung

$$SnCl + Na_2CO_3 = SnO + 2NaCl + CO_2$$

in der Siedehitze gewonnene Zinnoxydul in der gerade genügenden Menge verdünnter Salpetersäure löst. Die Reduktion wird in stark verdünnter Lösung vorgenommen und zwar lässt man unter Kühlung mit Wasser die Quecksilberoxydulnitratlösung in dünnem Strahle unter gutem Umrühren in die Zinnlösung einfliessen, wodurch eine tiefbraune undurchsichtige Flüssigkeit entsteht; durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcitrat und schliessliche Neutralisation der Flüssigkeit unter Vermeidung von Erwärmung wird das Quecksilber als festes Hydrosol in Gestalt eines feinen schwarzen

Niederschlages ausgeschieden. Als die geeignetsten Verhältnisse der Reagenzien zur Darstellung des colloïdalen Quecksilbers seien folgende angegeben: 15 g Quecksilberoxydulnitrat werden mit wenig Salpetersäure zu 250 ccm gelöst. Ferner werden 22 g, also mehr als das Doppelte der berechneten Menge, Zinnchlorür in 100 ccm durch Erhitzen mit 15 g Soda in 150 ccm in das Oxydul verwandelt. Dieses wird nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser in verdünnter Salpetersäure und zwar der gerade hinreichenden Menge (17,5 g konzentrierte Säure verdünnt mit 25 ccm Wasser) gelöst und die Lösung auf 125 ccm gebracht. Dann wird die Quecksilbersalzlösung in die des Zinnoxydulnitrates unter Umrühren eingegossen und die braune Flüssigkeit sofort mit einer Lösung von citronensaurem Ammon versetzt, welche gewonnen ist durch Neutralisation einer Lösung von 173 g Citronensäure in demselben Gewicht Wasser mit Ammoniak und Verdünnen der Lösung auf 450 ccm. Zur Neutralisation endlich wird eine 10%ige Ammoniaklösung angewendet. Nachdem sich der gebildete Niederschlag zu Boden gesetzt hat, was ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde in Anspruch nimmt, entfernt man die überstehende Flüssigkeit durch Abhebern und saugt genau wie bei der Gewinnung des festen Hydrosols des Silbers die letzten Reste der Flüssigkeit mit einem porösen Thonfilter ab, worauf auch dieses Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Es besteht dann aus grauschwarzen, auf ihrer Oberfläche metallisch bleiartig glänzenden Stücken, welche mit Wasser ein tiefbraunes, flüssiges Hydrosol geben. Dasselbe ist, wie nach seiner Entstehung nicht verwunderlich sein wird, zinnhaltig, wovon man sich beim Behandeln desselben mit konzentrierter Salpetersäure leicht überzeugen kann. Dass dieses Zinn nur als wasserhaltige Zinnsäure in dem Präparate enthalten sein kann, geht aus der Analogie seiner Bildungsweise mit der des Gold- und Silberpurpurs hervor. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung durch Synthese wie bei den letztgenannten Präparaten zu erbringen, ist leider nicht möglich, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, vielleicht auch nicht gelingen wird, freies colloïdales Quecksilber zu gewinnen. Trotzdem ist aber aus den oben auseinandergesetzten Gründen das durch Reduktion von Quecksilbersalzen mit Zinnoxydulsalzen erhaltene Produkt als Analogon des Gold- und Silberpurpurs anzusehen und kann als Quecksilberpurpur bezeichnet werden. Das tiefbraune, flüssige Hydrosol desselben ist nun, wahrscheinlich wegen ziemlich bedeutender Mengen darin enthaltener Elektrolyte, nicht so haltbar wie das des Silbers;

nicht selten kommt es vor, dass eine spontane Ausfällung des Gels in braunen Flocken stattfindet, so dass die überstehende Flüssigkeit ganz entfärbt wird. Im übrigen zeigt dasselbe, namentlich was sein Verhalten zu Elektrolyten betrifft, gleiche Eigenschaften wie das des Silbers. So wirken z. B. die reduzierbaren Metallchloride unter Bildung von Quecksilberchlorür ein. Eine Lösung von Quecksilberchlorid bildet in der richtigen Menge zugesetzt nach der Gleichung — $HgCl_2 + Hg = 2\,HgCl$ — Kalomel, welches bei starker Verdünnung der Reagenzien im Zustande des flüssigen Hydrosoles verbleibt.

Um ein möglichst reines, flüssiges Hydrosol zu erhalten, hat sich mir die Reinigungsmethode, welche Schneider für das Silber angegeben hat, als die zweckmässigste erwiesen. Zu dem Zwecke habe ich das Rohhydrosol auf etwas andere Weise dargestellt. 12 g Quecksilberoxydulnitrat werden auf 120 ccm unter Zusatz von wenig Salpetersäure gebracht. Diese Lösung wird eingegossen in eine solche von 6 g Zinnchlorür, welches auch vorteilhafter als Zinnoxydulnitrat (nach obiger Vorschrift dargestellt) angewendet werden kann, gelöst zu 120 ccm (unter Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure bei Anwendung von Zinnchlorür). Darauf wird die braune Flüssigkeit mit 15%iger möglichst carbonatfreier Natronlauge neutralisiert oder besser schwach alkalisch gemacht. Bei dieser Manipulation bemerkt man sehr bald die Bildung eines dicken, flockigen Niederschlages, der aber mit dem Momente der Neutralisation in einen feinen schwarzen übergeht. Derselbe wird nach dem Absitzen und nach Abhebern der überstehenden Lösung mit einem Thonfilter scharf abgesaugt, und dann mit Wasser aufgenommen. Dieses Rohhydrosol wird dann mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wieder scharf abgesaugt und abermals mit Wasser aufgenommen. Das so gewonnene Hydrosol ist nun sehr arm an Salzen, also in dieser Beziehung rein. Freilich enthält es aber trotzdem immer noch Zinn, da die Zinnsäure als Colloïd sich vollkommen wie das Quecksilber selbst verhält.

9. Wismuth.

(Untersuchung des Verfassers.)

An die Darstellung dieses eben beschriebenen Präparates schliessen sich Untersuchungen an, welche ich über die Reduzierbarkeit anderer Metallsalze zu colloïdalem Metalle angestellt habe, nämlich der des Wismuts und des Kupfers. Im Jahre 1853 hat R. Schneider[1]) durch

[1]) Pogg. Ann. 88, 45.

Reduktion von 1 Molekul weinsaurem Wismutoxydkali mit 1 Molekul Zinnchlorür, welches mit Weinsäure und Aetzkalilösung bis zur neutralen Reaktion versetzt worden war, eine braune undurchsichtige Flüssigkeit erhalten, in welcher er „zinnsaures Wismutoxydul" gelöst vermutete. Vanino und Treubert[1]) wiesen darauf hin, dass diese Flüssigkeit das Wismut als Metall höchst wahrscheinlich in colloïdalem Zustande enthalte, gestützt auf die Thatsache, dass durch Salzlösungen in dieser Flüssigkeit Ausfällung eintritt. Ohne die Arbeit von Schneider zu kennen und vor Veröffentlichung der Arbeit der letztgenannten beiden Forscher, habe ich nun Versuche zur Gewinnung des colloïdalen Wismuts analog denen zur Darstellung des colloïdalen Quecksilbers gemacht, und habe über dieselben im Jahre 1899 berichtet[2]). In saurer Lösung üben Zinnoxydulsalze auf Wismutsalze auch in der Siedehitze keine Wirkung aus. Bei Anwendung eines Ueberschusses alkalischer Zinnchlorürlösung dagegen wird aus Wismutsalzen metallisches Wismut gefällt, eine Reaktion, die Vanino und Treubert zur quantitativen Bestimmung des Wismuts vorgeschlagen haben[3]). Unter Vermeidung der Anwendung alkalischer Lösung des Zinnoxyduls habe ich versucht, in ammoniakalischer Lösung Wismutsalze durch Zinnchlorür zu reduzieren und bin auf diesem Wege zu colloïdalem Metalle gekommen. Zu dem Zwecke wird eine schwach salpetersaure Lösung von Wismutnitrat im Ueberschusse mit Ammoniumcitrat versetzt, wodurch nach vorübergehender Bildung eines weissen Niederschlages eine klare Lösung entsteht. Diese durch Ammoniak ziemlich stark alkalisch gemachte Lösung wird in eine mit Ammoniak neutralisierte Lösung von Zinnchlorür in zitronensaurem Ammonium eingegossen und zwar in dem Verhältnis, dass letztere der Berechnung $2\,Bi(NO_3)_3 \,.\, 5\,aq + 3\,SnCl_2 \,.\, 2\,aq$ nach in ziemlich bedeutendem Ueberschusse bleibt. Die Lösungen müssen sehr stark verdünnt angewendet werden, da sonst bei der Reduktion unlösliches Metall gebildet wird. Diese geht in der Kälte sehr langsam vor sich, sie wird deshalb durch Erwärmen der Flüssigkeit am vorteilhaftesten durch Einleiten von Dampf beschleunigt; beim Erhitzen mit einer Flamme setzt sich leicht an den von ihr getroffenen Stellen des Gefässes wegen der dort stattfindenden Ueberhitzung graues Metall an. Bei vorsichtiger Leitung der Reduktion bildet sich, nachdem die Flüssigkeit erst tiefbraun und undurchsichtig

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1072.
[2]) J. pr. Chem. [2] **59**, 489.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1113.

geworden ist, ein ebenso gefärbter sehr feiner Niederschlag, welcher sich sehr langsam zu Boden setzt. Die Reagenzien habe ich in folgenden Verhältnissen angewendet: 10 g Wismutnitrat werden mit wenig Salpetersäure zu 50 ccm gelöst, mit 40 ccm einer 50%igen Ammoncitratlösung versetzt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Sodann werden 10 g Zinnchlorür in wenig Wasser gelöst, mit 40 ccm derselben Ammoncitratlösung versetzt und mit Ammoniak neutralisiert. Nach Eingiessen der Zinnsalz- in die Wismutlösung wird auf $1^1/_2$ l verdünnt und die Lösung auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Ich machte nun die Beobachtung, dass bei Anwendung dieses Ueberschusses des Reduktionsmittels sich leicht die ursprünglich als festes Hydrosol ausgeschiedenen Teilchen zu Klumpen zusammenballen, welche nicht mehr von Wasser aufgenommen werden, dass aber unter Verwendung eines minimalen Ueberschusses der Wismutlösung (z. B. 10 g $Bi(NO_3)_3 + 6H_2O$ auf 7 g käufliches Zinnchlorür, welches ja nie 100%ig ist) auch bei längerem Erhitzen diese Klumpenbildung nicht eintritt. Ja es ist unter diesen Verhältnissen nicht einmal notwendig, eine so starke Verdünnung anzuwenden. Löst man 10 g Wismutnitrat auf 50 ccm und macht die Lösung, nachdem man 40 ccm einer 50%igen Ammoniumcitratlösung zugefügt hat, mit Ammoniak stark alkalisch, und fügt zu dieser Lösung 7 g Zinnchlorür in wenig Wasser, nach Zufügen von 50 ccm derselben Ammoncitratlösung, mit Ammoniak neutralisiert, so gewinnt man auch ohne stärkere Verdünnung beim Erhitzen leicht das Hydrosol, ohne teilweise Coagulierung befürchten zu müssen. Man könnte nun aus diesem Verhalten den Schluss ziehen, dass die Reduktion nicht bis zu metallischem Wismut fortschreitet, sondern nur bis zum Oxydul desselben. Dass dem aber nicht so ist, haben mich folgende Versuche gelehrt. Wird nämlich die zur Darstellung von Wismutoxydul nötige Menge Zinnchlorür, d. i. auf 10 g Wismutnitrat 2,33 g Zinnchlorür, entsprechend der Gleichung: $Bi_2O_3 + SnO = 2BiO + SnO_2$ angewendet und die Erhitzung solange fortgesetzt, bis sich der gebildete Niederschlag zu Boden gesetzt hat und in der überstehenden Flüssigkeit bei erneutem Erhitzen derselben keine weitere Reduktion eintritt, so müsste, wenn sich das Wismut als Oxydul im Niederschlage befände, alles Wismut aus der Lösung entfernt, folglich durch erneute Behandlung derselben mit Zinnchlorür keine Reduktion mehr wahrnehmbar sein. Dies ist aber nicht der Fall, es tritt vielmehr solange weiter Reduktion ein, bis die der Gleichung $Bi_2O_3 + SnO = 2Bi + 3SnO_2$ entsprechende Menge Zinnchlorür verbraucht ist. Dieselbe Erscheinung ist bei Einhaltung der Vorschrift

R. Schneiders zur Darstellung des „zinnsauren Wismutoxyduls“ zu beobachten. Es sollen 16 g weinsaures Wismutoxyd, welches gewonnen worden ist durch Mischen heisser Lösungen von 5 Teilen Wismutnitrat mit 4 Teilen Weinsäure, wobei beim Erkalten das weinsaure Salz auskrystallisiert, durch Uebergiessen mit der 6 bis 8fachen Menge heissen Wassers und Zutropfen von wenig Kali- oder Natronlauge in Lösung gebracht werden. Diese Lösung, welche neutral oder höchstens schwach alkalisch reagiert, soll reduziert werden, nachdem man dieselbe auf 1 l gebracht hat, mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür, welche mit Hilfe von 12 g Weinsäure durch Lauge ebenfalls in neutrale Lösung gebracht und auf 200 ccm verdünnt worden ist, unter Erhitzen bis beinahe zum Sieden. Es entsteht so eine undurchsichtige braune Flüssigkeit. Das in derselben „gelöste“ „zinnsaure Wismutoxydul“ soll dann durch ein Salz, z. B. kohlensaures Natrium, ausgefällt werden. Zeigt diese Ausfällung schon die Gegenwart eines Colloïds an, so erkennt man durch dasselbe Experiment, welches ich oben bei Reduktion in ammoniakalischer Lösung angab, dass es sich nicht um Wismutoxydul, sondern metallisches Wismut handelt. In der von dem Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit entsteht durch erneuten Zusatz von neutraler Zinnoxydulsalzlösung abermals Reduktion. In der That treten auch ganz die gleichen Reduktionserscheinungen auf, wenn man von vornherein die zur Reduktion allen Wismuts nötige Menge (12 g) Zinnchlorür oder einen geringen Ueberschuss (15 g) anwendet. Als die besten Verhältnisse, das colloïdale Wismut zu gewinnen, möchte ich demnach folgende bezeichnen: 16 g Wismuttartrat werden auf die angegebene Weise in neutrale Lösung gebracht und die Lösung auf 1 l verdünnt. 15 g Zinnchlorür werden auf die ebenfalls beschriebene Art in neutraler Lösung auf 300 ccm verdünnt. Das Gemisch beider Lösungen wird zum Sieden über freier Flamme erhitzt. Um alles Wismut abzuscheiden, setzt man noch 200 ccm einer 20%igen Natriumtartratlösung unter erneutem Erhitzen hinzu. Es setzt sich dann das feste Hydrosol gut ab, während die überstehende Flüssigkeit nur ganz schwach braun gefärbt ist, und kann nach Abhebern der letzteren durch ein Pukallsches Filter noch weiter von derselben befreit werden. Wie ich schon aussprach, ist durch diese Untersuchung erwiesen, dass das Schneidersche „zinnsaure Wismutoxydul“ nichts anderes als einen Zinnsäurewismutpurpur darstellt. Es war dies der einzige Weg, einwandfrei diesen Beweis zu liefern. Durch Analyse oder irgend welche andere Untersuchung des fertig gebildeten Produktes, wie Vanino und Treubert es ver-

sucht haben, den Beweis für die Nichtexistenz des Wismutoxyduls in dem vorliegenden Präparate zu erbringen, ist nicht möglich. Zugleich wird hiemit auch die Existenz des Wismutoxyduls in dem neuerlich[1]) von R. Schneider beschriebenen Produkte, welches er durch Reduktion von Wismuthydroxyd mit der nötigen Menge Zinnoxydul in alkalischer Lösung nach der Gleichung $Bi_2O_3 + SnO = 2BiO + SnO_2$ gewonnen hat, zum mindesten zweifelhaft. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass es sich bei diesem Produkte um eine Art Purpur, d. h. Niederschlag eines Metalles auf einem Oxyde oder Hydroxyde, hier von Wismut auf Wismutoxyd, handelt. Dieser Purpur würde selbstverständlich dieselbe Zusammensetzung BiO und auch die von Schneider beschriebene Einheitlichkeit des Aussehens und alle übrigen Eigenschaften besitzen. Ich behalte mir vor, auf diese Frage noch einmal eingehend zurückzukommen, um sie vielleicht einer endgültigen Lösung zuzuführen. Die Trockengewinnung des festen Hydrosoles ist mit Schwierigkeiten verbunden. Zwar kann man dasselbe ebenso wie das colloïdale Quecksilber mittels eines porösen Thonfilters von dem grössten Teile der anhaftenden Reduktionsflüssigkeit befreien, doch ist es notwendig, eine immer noch viel von derselben enthaltende Paste im Vakuum zur Trockene zu bringen, um ein nur einigermassen haltbares Produkt zu gewinnen, und selbst dann noch verliert dasselbe innerhalb einiger Wochen vollständig seinen Hydrosolcharakter, wird also von Wasser nicht mehr aufgenommen. Das frische Präparat bildet mit Wasser ein tiefbraunes undurchsichtiges flüssiges Hydrosol, welches sich Elektrolyten gegenüber ganz wie die anderen colloïdalen Metalle verhält.

10. Kupfer.

(Untersuchung des Verfassers.)

Ein weiteres Analogon zu diesen Körpern bildet endlich auch das colloïdale Kupfer[2]). Es ist mir gelungen, auch dieses mit Hilfe von Stannosalzen zu gewinnen. Allerdings ist hiebei die Anwendung einer ammoniakalischen Lösung zur Reduktion von Kupfersalzen ausgeschlossen, da Ammoniak bekanntlich auf Kupfer einwirkt; es ist deshalb nötig, alkalische Lösungen anzuwenden, da andererseits in saurer Lösung die Reduktion eines Kupfersalzes nicht weiter als bis zum Oxydulsalz und in neutraler, welche man auch von den Stanno-

[1]) J. pr. Chem. **60,** 524.
[2]) J. pr. Chem. [2] **59,** 489.

salzen unter Mithilfe von Natriumcitrat darstellen kann, wohl bis zur Bildung von metallischem Kupfer aber in krystallisierter Form geht. Wie mit Hilfe von weinsaurem Kaliumnatrium eine alkalische Cuprisalzlösung dargestellt werden kann, so gelingt dasselbe auch unter Anwendung von zitronensaurem Natrium. Wird diese Lösung mit einem Ueberschusse einer alkalischen Zinnchlorürlösung vorsichtig auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von Dampf erhitzt, so kann man den Verlauf der Reduktion sehr gut verfolgen. Zuerst bildet sich in der Lösung eine milchige Trübung, welche bald gelb und rot und endlich schwarz wird. Es geht hier also die Reduktion in alkalischer Lösung über die Bildung von Kupferoxydul hinaus bis zum Kupfer. Der feine schwarze Niederschlag, welcher sich auf diese Weise bildet, wird von Wasser in ein rötlichbraunes flüssiges Hydrosol umgewandelt, ein Vorgang, den man namentlich dann gut beobachten kann, wenn man das feste Hydrosol mit Wasser auf einem Filter behandelt. Es geht dasselbe in diesem Falle, nachdem das Alkali ausgewaschen ist, mit der obenerwähnten Farbe als flüssiges Hydrosol durchs Filter. Dass metallisches Kupfer in diesem enthalten ist, kann man entsprechend der leichten Oxydierbarkeit dieses Metalls deshalb gut beobachten, dass sich bald die Oberfläche des flüssigen Hydrosols durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft grünlich und später gelb färbt. Die Durchführung dieser Reduktionsmethode zur Gewinnung des colloïdalen Kupfers bietet aber Schwierigkeiten wegen der Notwendigkeit, einen grossen Alkaliüberschuss anzuwenden, welcher bei langem Erhitzen der Flüssigkeit den zuerst colloïdal gebildeten Niederschlag unlöslich macht. Der Alkaliüberschuss ist aber notwendig; denn setzt man der Zinnsalzlösung, welche man mit Hilfe von Natriumcitrat neutral erhalten hatte, etwas mehr Alkali zu, so dass die Lösung schwach alkalisch reagiert, so bildet sich sofort eine weisse Trübung, die erst auf Zusatz von viel Alkali, also bis zur Bildung einer alkalischen Zinnoxydullösung, wieder verschwindet. Diesem Uebelstande habe ich durch Ersatz der Zitronensäure durch Weinsäure abgeholfen. Man wendet hier am besten folgende Verhältnisse an: 8,5 g Kupferchlorid werden in wenig Wasser gelöst, mit 16 g Weinsäure und dann nach und nach mit 30 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,365 d. i. 32,7%ig) versetzt. Diese tiefblaue schwach alkalische Lösung wird auf 1 l verdünnt. Sodann bereitet man eine Lösung von 15 g (also einem Ueberschusse, berechnet 11,5 g) Zinnchlorür mit 50 g Weinsäure, welche man nach und nach durch 85 ccm derselben Natronlauge schwach alkalisch gemacht hat, verdünnt zu 300 ccm und erwärmt das Ge-

misch beider Lösungen solange auf dem Wasserbade, bis der zuerst gebildete feine gelbe Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist. Das feste Hydrosol in trockenem Zustande zu gewinnen, ist mir nicht gelungen, bei mehreren diesbezüglichen Versuchen ist es stets in das Gel übergegangen. Auch dieses Präparat enthält, wie es seiner Gewinnung nach nicht verwunderlich ist, Zinn und zwar aller Analogie nach als Zinnsäure beigemengt.

Bredigs Methode zur Gewinnung von Metallhydrosolen.

Eine sehr interessante Gewinnungsmethode einiger flüssigen Metallhydrosole hat vor kurzer Zeit Bredig mitgeteilt[1]). Wie ich bei Gelegenheit der Beschreibung des Goldhydrosols erwähnte, hat Faraday durch elektrische Zerstäubung von Golddrähten in der Luft schön gefärbte Goldniederschläge auf Glas erhalten. Mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens zwischen Metalldrähten unter Wasser bei Anwendung eines Stromes von 30 bis 40 Volt Spannung und 6 bis 10 Ampère Stromstärke ist nun Bredig durch Zerstäubung der Kathode zu ganz reinen Metallhydrosolen gelangt und hat auf diese Weise die Hydrosole des Platins, des Goldes und des Silbers gewonnen. Das Hydrosol des Goldes gleicht in allen Eigenschaften dem von Zsigmondy auf chemischem Wege dargestellten, das des Platins ist rehbraun gefärbt, und identisch mit dem nach der abgeänderten Zsigmondyschen Methode von mir gewonnenen, das des Silbers ist grünbraun gefärbt, liegt also in der Mitte zwischen der von mir und anderen Forschern beobachteten braunen und grünen Modifikation des flüssigen Silberhydrosols. Quecksilber wird dagegen durch den elektrischen Lichtbogen unter Wasser nur zu einer grauen Flüssigkeit zerstäubt, welche binnen einigen Stunden alles Metall absetzt, eine Thatsache, welche eine Stütze für die Ansicht bietet, dass höchst wahrscheinlich colloïdales Quecksilber für sich ohne gleichzeitige Gegenwart anderer Colloïde nicht existenzfähig ist. In neuester Zeit hat Bredig[2]) durch seine Methode unter Anwendung luft- und kohlensäurefreien Wassers (sogenannten Leitfähigkeitswassers) auch das Hydrosol eines Metalles, welches unedler als Wasserstoff ist, nämlich des Kadmiums gewinnen können. Es stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit dar, welche sich schon beim Stehen an

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **1898**, 951.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. **32**, 127.

der Luft, schneller beim Schütteln, oxydiert, bei Luftabschluss aber gut haltbar ist. Es wird wie alle colloïdalen Metalle aus dem Hydrosol durch Elektrolyte gelatiniert.

Halogenverbindungen der Metalle.

(Untersuchung E. v. Meyers und des Verfassers.)

An die Besprechung der Gewinnung und der Eigenschaften der freien colloïdalen Metalle schliesst sich naturgemäss die Beschreibung der colloïdalen Halogenverbindungen derselben an[1]). Durch Einwirkung der Halogene in gasförmigem oder gelöstem Zustande auf das Hydrosol des Silbers entstehen die Hydrosole der Halogensilber. Namentlich leicht ist auf diese Weise das Sol des Jodsilbers zu erhalten, und zwar durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf das Silberhydrosol, bis alles Silber gebunden ist, d. h. bis man mit Stärkepapier gerade die Jodreaktion noch nicht erhält. Ist man über diesen Punkt hinausgekommen, so kann man leicht durch Zusatz geringer Mengen des Silberhydrosols dieselbe wieder zum Verschwinden bringen. Namentlich bei starker Verdünnung des Silberhydrosols ist aber der Endpunkt der Reaktion durch einen scharfen Farbenumschlag aus bräunlich in hellgelb leicht festzustellen. Das Hydrosol des Jodsilbers ist eine durchscheinende milchiggelb gefärbte Flüssigkeit, es ist ziemlich beständig, lässt sich z. B. zum Sieden erhitzen und längere Zeit im Sieden erhalten, ohne dass die geringste Spur eines Gels gebildet wird, so dass auf diese Weise der in dem Hydrosol enthaltene Alkohol entfernt werden kann. Bei längerem Stehen desselben tritt aber nach und nach Abscheidung eines Niederschlages ein, welcher sich, wie man an der zunehmenden Entfärbung der oberen Flüssigkeitsschichten beobachten kann, langsam zu Boden setzt; und zwar tritt diese Erscheinung bei dem zum Sieden erhitzten Hydrosol eher und schneller ein, als bei einem, mit welchem diese Manipulation nicht vorgenommen wurde. Der gebildete Niederschlag ist aber nur zu einem ganz kleinen Teile das Gel des Jodsilbers, zum grössten Teil lässt er sich durch einfaches Umschütteln wieder in das flüssige Hydrosol verwandeln. Durch alle Elektrolyte, selbst diejenigen, welche aus dem flüssigen Metallhydrosol das feste Sol abscheiden (wie Ammoniumcitrat), tritt Ausscheidung des Gels ein. Aber auch bei diesem unbeständigen Colloïd wirkt ein Zusatz sehr beständiger Colloïde (Eiweiss, Gelatine etc.) hindernd auf die

[1]) J. pr. Chem. [2] **56**, 247 und J. pr. Chem. [2] **57**, 543.

Gelbildung durch Elektrolyte ein, und es gelang uns, auf diese Beobachtung eine Methode zur Gewinnung des festen und trockenen Sols des Jodsilbers zu gründen. Zu dem Zwecke wird das erwärmte Hydrosol des Jodsilbers mit dem flüssigen Sol der Gelatine versetzt und die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet und eingetrocknet. Es entsteht so eine feste Gelatine, welche alles Jodsilber noch als Sol enthält; denn mit warmem Wasser ergibt es wieder die ursprüngliche gelbe Flüssigkeit. Es ist dieses Verfahren insofern von Wichtigkeit, als man die Wirkung des Jodsilberhydrosols, hemmend auf das Wachstum der Bakterien zu wirken, erkannt hat, und es aus diesem Grunde in der medizinischen Wissenschaft und zwar mit Erfolg anwendet. Auch die übrigen Halogenverbindungen des Silbers haben wir als Hydrosole auf ähnliche Weise als weisse, der Milch sehr ähnliche Flüssigkeiten gewonnen. Ihre Gewinnung ist aber insofern mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft, als dem käuflichen Chlor und Brom meist ihre Wasserstoffverbindungen beigemengt sind, die ihrerseits ausfällend sowohl auf das noch nicht umgesetzte Silberhydrosol, als auch auf das des Halogensilbers wirken. Wir versuchten nun, diese Präparate für die Photographie nutzbar zu machen; es ist uns dies aber bis jetzt noch nicht gelungen, und zwar aus dem Grunde, weil diese Hydrosole nur sehr geringe Mengen (meist 1%) an Halogensilber enthalten. Es ist aber keinem Zweifel unterworfen, dass unsere jetzt benützten photographischen Platten schon das Hydrosol des Bromsilbers enthalten; diese werden bekanntlich mit einer Gelatine behandelt, deren Silbernitratgehalt durch Bromkalium in Bromsilber umgewandelt worden ist. Diese Ansicht wird vollauf bestätigt durch eine Mitteilung, welche der holländische Forscher Lobry de Bruyn in einer Sitzung der „Wis- en natuurkundige Afdeeling der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam“ vom 25. Juni 1898 gemacht hat. Dieser Forscher hat nämlich beobachtet, dass beim Behandeln von Silbernitratlösung, welche ziemlich viel Gelatine enthält, mit Chlornatrium, Bromkalium und Jodkalium etc. kein Niederschlag eines Gels, sondern ein Gemenge von Hydrosolen der Gelatine mit denen des Chlorsilbers etc. entsteht. Bei Reduktion von Silbernitrat bei Gegenwart von Gelatine mit Formaldehyd konnte er sogar das Hydrosol des Silbers erhalten, ein analoger Versuch zu der von Carey Lea und mir ausgeführten Reduktion von Silberlösung bei Gegenwart beständiger Colloïde. In einer späteren Arbeit hat Lobry de Bruyn[1]) die Bildung von Colloïden in einem

[1]) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **19**, 236.

Medium sehr reiner Gelatine weiter verfolgt und hat eine ganze Reihe solcher Körper darstellen können. Es sind dies Sulfide, Hydroxyde, Kupfer- und Eisenferrocyanür, Mangansuperoxyd, Silberchromat und vor allen Dingen die Halogenverbindungen des Silbers, ja auch die Gewinnung von Gold- und Silbergelatine ist ihm mit Leichtigkeit gelungen, Präparate, welche in vollkommene Analogie zu den Purpursorten zu stellen sind. Bei diesen Untersuchungen, welche sich in erster Linie auf die Halogensilber erstreckt haben, ist dieser Forscher zu einer sehr verständlichen und einleuchtenden Ansicht über die Reifung der photographischen Platten, d. h. die Zunahme der Empfindlichkeit für Lichteindrücke, gelangt. Bekanntlich sind frisch gegossene Platten noch wenig lichtempfindlich und werden es erst durch längeres Lagern. Nach der Theorie von Luther soll diese Reifung bedingt sein durch Bildung des Subbromides des Silbers unter reduzierender Mitwirkung der Gelatinesubstanz. Lobry de Bruyn hat nun beobachtet, dass bei der Umsetzung von Silbernitrat in Gelatine mit Bromkalium die Masse erst ganz klar bleibt und dass dieselbe nach und nach immer opaker und undurchsichtiger wird, bis schliesslich sehr kleine Teilchen wahrnehmbar sind, ferner, dass diese Reifung um so langsamer eintritt, je mehr Gelatine vorhanden ist. Es ist dies ein vollständiger Beweis gegen die Luthersche Reifungstheorie, nach welcher gerade mehr Gelatine eine schnellere Reifung veranlassen sollte. Lobry de Bruyn hat auch eine vollständige Parallelität zwischen Lichtempfindlichkeit und Opakwerden der Gelatinemischung nachweisen können. Es ist deshalb auch durchaus nicht verwunderlich, dass die ohne Anwesenheit von Elektrolyten hergestellten Platten, welche ich auf ihre Lichtempfindlichkeit prüfte, dieselbe so gut wie gar nicht zeigten. Die sich nach und nach vollziehende Reifung wird gewiss durch die in der Mischung von der Umsetzung herrührenden Elektrolyte bewirkt.

Auch durch Behandlung des Quecksilberhydrosols mit den Halogenen (wobei ja die Gegenwart der Zinnsäure nicht störend wirkt) bin ich zu Flüssigkeiten, die die Hydrosole der Halogenquecksilberverbindungen enthalten, gelangt. Durch Chlorwasser wird z. B. bei vorsichtigem Zusatze desselben das Quecksilberhydrosol immer heller, bis es schliesslich milchartig weiss erscheint. Dieser Punkt kennzeichnet den Uebergang des Hydrosols des Quecksilbers in das des Quecksilberchlorürs. Bei weiterem Zusatz des Halogens entsteht endlich die farblose Lösung des Krystalloïds Quecksilberchlorid. Durch die so angestellte Versuchsanordnung kann man also sehr leicht den

Uebergang des einwertigen in das zweiwertige Quecksilber beobachten. Auch das Hydrosol des Jodquecksilbers habe ich durch Behandeln des Quecksilbersols mit alkoholischer Jodlösung gewinnen können; doch ist dasselbe sehr unbeständig und setzt binnen kurzer Zeit das entsprechende Gel ab.

Anschauungen über die Natur der Colloïde.

(Zum Teil nach Versuchen des Verfassers.)

Was nun die theoretischen Anschauungen über die Natur der flüssigen Hydrosole betrifft, so sind dieselben entsprechend der grossen Schwierigkeiten der Aufgabe noch nicht vollkommen geklärt. Jedoch kann man wohl in Uebereinstimmung mit den Ansichten der meisten Autoren die Meinung aussprechen, dass es sich hierbei um Suspensionen feinster Teilchen in Wasser handelt. Schon Faraday[1]) hat an seiner roten Goldflüssigkeit Versuche angestellt, um den Zustand des Goldes in derselben zu erkunden. Er liess zu dem Zwecke, wie ich schon kurz andeutete[2]), durch eine Linse konzentriertes Sonnenlicht in die Flüssigkeit einfallen und konnte deutlich eine Trübung derselben wahrnehmen. Dasselbe Resultat ergab ihm auch eine Untersuchung des Goldrubinglases. Er kam daher zu der Ueberzeugung, dass das Gold als feine Suspension in der roten Flüssigkeit vorhanden sei. Später hat dann zuerst Hans Schulze[3]) an seinen Hydrosolen des Arsen- und Antimontrisulfids Betrachtungen über den Zustand der in ihnen enthaltenen Körper angestellt und spricht die Ansicht aus, dass die Gele des Arsen- und Antimontrisulfids zu ihren Hydrosolen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die verschiedenen Modifikationen des Phosphors und Schwefels zu einander. Er meint, dass, gerade wie diese wahrscheinlich aus verschieden grossen Molekularkomplexen zusammengesetzt sind, sich auch die zwei Modifikationen der colloïdalen Körper durch die Grösse dieser Komplexe unterscheiden, indem vielleicht dem Hydrosole ein kleinerer als dem Gele zukommt. Er ist ferner der Ueberzeugung, dass der Hydrosolzustand der primäre, der Gelzustand dagegen der sekundäre ist, da ja die Ausfällung eines Niederschlages (Geles) durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen von Arsen- und Antimonverbindungen nur bei Gegenwart von Elektrolyten stattfindet, während bei Abwesenheit derselben oder Anwesenheit sehr

[1]) Pogg. Ann. **101**, 383.
[2]) Siehe p. 187.
[3]) Siehe p. 177 und 178.

schwach wirkender Säuren, z. B. der Weinsäure, das Hydrosol in sein Recht tritt. Es ist dies eine Beobachtung, die sich auch Winssinger[1]) und Linder und Pikton[2]) zur Darstellung von Hydrosolen von Metallsulfiden zunutze gemacht haben. Der erstere dieser Forscher weist in seiner Arbeit: Recherches sur l'état colloïdal darauf hin, dass die Absorptionsspektra opalisierender, d. h. etwas getrübter Flüssigkeiten denen von Hydrosolen ganz ähnlich sind. Die Ansicht der meisten Forscher geht deshalb dahin, dass in dem Hydrosole keine wahre Lösung des Colloïds, sondern eine Suspension kleinster Teilchen desselben vorhanden ist, eine Ansicht, welche durch eine Methode, nach der einige Hydrosole entstehen, eine feste Stütze erhält. So hat Wright[3]), wie schon erwähnt, das Hydrosol des Eisensulfids durch Anätzung seines Gels mit einer zur vollkommenen Lösung unzureichenden Menge Cyankalium und Behandeln des ungelösten Teiles mit Wasser erhalten und E. A. Schneider[4]) auch durch teilweises Lösen des Gels und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser das Hydrosol des Ferrihydroxydes gewonnen. Es werden auf diese Weise die grösseren Molekülkomplexe durch Ablösen nach und nach verkleinert, bis sie den hinreichenden Grad der Kleinheit erreicht haben, um dauernd in reinem Wasser in Suspension zu bleiben oder ein Hydrosol zu bilden. Aus dieser Anschauung lässt sich zugleich auch der Schluss ziehen, dass die Hydrogele aus grösseren Molekülkomplexen bestehen als die entsprechenden Hydrosole. Ebenso erklärt es sich, warum bei Ueberführung des Hydrosoles in das Gel durch Elektrolyte Wärme frei wird: es wurde zur Herbeiführung so feiner Verteilung der Materie Arbeit aufgewendet. Die Verfasser weisen dann auf die Analogie der Ausfällungserscheinungen durch Elektrolyte bei den Hydrosolen und den auf mechanischem Wege hergestellten Suspensionen hin und machen sich von diesen Erscheinungen folgende Vorstellung: Sie denken sich jedes Körperteilchen entsprechend seiner Wirkungssphäre mit einer Wasserhülle umgeben. Solange nun diese Wirkungssphären einander schneiden, bleibt der Hydrosolzustand oder die Suspension bestehen, sobald dies aber nicht mehr der Fall ist, tritt Gelbildung oder im anderen Falle Sedimentation der Suspension ein; und zwar tritt dieser Fall ein, wenn durch Zufügung von Elektrolyten oder durch Temperaturerhöhung des Hydrosoles sich die Wirkungssphären der

[1]) Siehe p. 180.
[2]) Siehe p. 183.
[3]) Siehe p. 179.
[4]) Siehe p. 166.

kleinsten Teilchen verkleinern. Umgekehrt kommen bei successiver Zerkleinerung der Materie die kleinsten Teilchen gegenseitig in den Bereich ihrer Wirkungssphären, das Gel geht in das Sol über. Auf diese Analogie zwischen mechanischen Suspensionen und flüssigen Hydrosolen hat auch schon 1883 Ebell[1]) hingewiesen, nachdem er feine Aufschlemmungen von Ultramarin in Wasser untersucht hatte. Die tiefblaue, dem Auge klar erscheinende Flüssigkeit bleibt oft monatelang und sogar beim Filtrieren durch Papier unverändert; sie wird ebenso wie ein Hydrosol durch Elektrolyte ausgefällt. Nur zeigt dieselbe schon bei 1200-facher Vergrösserung unter dem Mikroskope Pünktchen, erweist sich also schon dem bewaffneten Auge als Suspension. Auch die quantitativen Untersuchungen der Ausfällungserscheinungen, welche von Meyer und ich[2]) an dem Hydrosole des Silbers ausgeführt haben, zeigen eine vollkommene Analogie der Hydrosole mit mechanischen Suspensionen. Wir fanden, wie oben erwähnt wurde, die Gesetzmässigkeit, dass bei gleichen Verhältnissen des Hydrosoles die Menge Säure, welche gerade Ausfällung bewirkt, umgekehrt proportional ihrer Affinitätsgrösse ist. Ganz die gleiche Gesetzmässigkeit hat auch Bodländer[3]) gefunden, als er den Einfluss von Säuren auf die Sedimentation eines in mechanischer Suspension befindlichen Stoffes, des geschlemmten Kaolins, studierte. Eine merkwürdige Vorstellung von diesen Ausfällungsvorgängen hat sich J. Stark[4]) gebildet. Er beobachtete nämlich bei der Pseudofällung, wie er diese Erscheinung nennt, ein Auftreten von Luftbläschen und glaubt infolge dessen, dass im Hydrosole das Colloïd gewissermassen an die in der Flüssigkeit gelösten Luft gefesselt sei und von ihr in Suspension gehalten werde, dass dann durch Zusatz eines Elektrolyten sich die Luft von den suspendierten Teilchen trenne, und dadurch Sedimentation einträte. Es ist dies eine Anschauung, welche in keiner Weise den Unterschied der Wirkung solcher Elektrolyten, die das Gel ausscheiden, von der anderer, die das feste Hydrosol bilden, zu erklären vermag. Mit Recht weisen auch Bredig und Coehn[5]) darauf hin, dass diese Theorie in keiner Weise erklärt, warum Elektrolyte die Pseudofällung herbeiführen, während Nichtelektrolyte diesen Einfluss nicht ausüben. Ausser-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2429.
[2]) Siehe p. 206 u. 207.
[3]) Jahrb. f. Mineral. 1893, **2**, 147.
[4]) Wiedemanns Ann. **65**, 301 u. **68**, 117 u. 618.
[5]) Zeitschr. phys. Chem. **32**, 129.

dem hat noch Bredig bewiesen, dass auch in einem durch das Vakuum von aller gelösten Luft befreiten Hydrosole durch Elektrolyte die Pseudofällung eintritt. Eine sehr einleuchtende Ansicht über die Gelatinierung hydroxylhaltiger Hydrosole, welche Grimaux[1]) ausgesprochen hat, möge hier noch Platz finden. Er nimmt nämlich an, dass beispielsweise in den Hydrosolen der Kieselsäure und des Ferrihydroxydes die normalen Hydrate $Si(OH)_4$ und $Fe_2(OH)_6$ vorhanden seien, welche bei der Gelbildung und später erfolgenden Kontraktion des Gels unter successivem Wasseraustritt und Vereinigung mehrerer Moleküle in kompliziertere Molekülkomplexe übergingen, z. B. $2\ Si(OH)_4 = H_2O + Si(OH)_3 — O — Si(OH)_3$ und $2\ Fe_2(OH)_6 = H_2O + Fe_2(OH)_5 — O — Fe_2(OH)_5$ u. s. f. eine Annahme, welche sich mit der Beobachtung, dass stärkere Verdünnung des Hydrosoles die Gelbildung verzögert, während Wärme dieselbe begünstigt, gut in Einklang bringen lässt.

In neuester Zeit (1900) hat W. Spring in einer ausführlichen Abhandlung: „Sur la floculation des milieux troubles“[2]) seine Beobachtungen über die Gelbildung aus Hydrosolen und die Flockenbildung in feinen Suspensionen dargelegt. Dieser Forscher unterscheidet zunächst zwei Arten von colloïdalen Lösungen, nämlich solche, die nach dem Eintrocknen im Vakuum einen matten, muscheligen Bruch des Rückstandes, welcher zerreiblich ist, zeigen; und solche, deren Rückstand glänzend, glasartig und von grosser Festigkeit ist. Die letzteren fasst er als leichtflüssige Gallerten auf, die nach und nach sich beim Verdunsten immer weiter zusammenziehen, bis ein lackartiges Häutchen übrig bleibt. Die anderen denkt er sich aus schon mehr unabhängigen Teilchen bestehend. Eine bestimmte Grenze zwischen beiden Arten existiert natürlich nicht. Er hat Proben der ersteren Art untersucht und gewann solche, indem er Mastix oder Gummi Gutti in Alkohol löste und diese Lösung in Wasser eingoss. Schon von Schulze, Winssinger und ihm selbst ist nun bei früheren Arbeiten festgestellt worden, dass das Ausfällungsvermögen der Salze in Bezug auf colloïdale Lösungen sich nach der Art des Kations richtet, so zwar, dass solche mit höchster Wertigkeit desselben am energischsten ausfällend wirken. Neuerdings hat nun Spring feststellen können, auf welcher Ursache dieses Verhalten beruht. Zu dem Zwecke schichtete er vorsichtig die Colloïdlösung über die Lösung eines Elektrolyten mit gefärbtem Kation, so dass derselbe nur durch Diffusion

[1]) Compt. rend. **98**, 1578.

[2]) Archive des sc. phys. et natur. [IV] **10**, 305.

wirken konnte. Nach einiger Zeit beobachtete er, dass die Flockenbildung schon weiter vorgedrungen war, als die gefärbte Lösung. Als er deshalb diese Schicht untersuchte, fand er, dass dieselbe noch keine Spur des Kations, wohl aber des Anion enthielt. Ferner konnte er in den gebildeten Flocken die Gegenwart des Kations nachweisen, welches durch Waschen nicht zu entfernen war, ein Zeichen dafür, dass zugleich mit der Ausfällung des Colloïds auch teilweise Hydrolyse dieses Salzes eingetreten war. Es setzt sich also das Ausfällungsvermögen derartiger Salze zusammen aus der Zusammenballung des durch Hydrolyse des mehrwertigen Salzes entstandenen Hydrates mit dem Colloïd und der Wirkung der hierbei freiwerdenden Säure. Natürlich können deshalb auch keine vergleichbaren Resultate der Ausfällung mit solchen Elektrolyten, die nicht hydrolisiert sind, also Lösungen, welche optisch leer sind, erhalten werden. Es hat sich Spring aus diesem Grunde auf die Untersuchung der Salze der Alkalien und die der Säuren beschränkt, und er hat da bei Anwendung von Lösungen gleicher Leitfähigkeit gefunden, dass alle Elektrolyte mit gleichem Kation (was natürlich auch die Säuren einschliesst) unabhängig vom Anion die gleiche Ausfällungsgeschwindigkeit besitzen. Es ist dies ein Befund, der in vollkommenem Einklange steht zu dem, welchen Schulze, Bodländer und E. v. Meyer und ich bei ihren Versuchen mit Säuren feststellen konnten. Spring hat aber weiter noch nachweisen können, dass in dem Bereiche seiner Untersuchungen die Ausfällungsgeschwindigkeit des Elektrolyten proportional der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations ist, vorausgesetzt, dass das angewendete Salz keine chemische Wirkung auf das betreffende Colloïd ausübt.

Eine weitere Stütze für die Annahme des Suspensionszustandes der Colloïde in ihren Hydrosolen bieten Versuche von Linder und Pikton, welche dieselben mit allen von ihnen untersuchten Hydrosolen angestellt haben, dieselben unter Druck durch porösen Thon zu filtrieren. Sie haben dabei gefunden, dass sich nur die Modifikationen des Arsensulfids, gewonnen aus einer weniger als 2 % Arsentrioxyd enthaltenden neutralen Lösung durch Schwefelwasserstoff, ferner das Kieselsäure- und Molybdänsäurehydrosol durch ein poröses Thonfilter filtrieren lassen, während alle übrigen Colloïde aus ihren Hydrosolen zurückgehalten werden, und die filtrierte Flüssigkeit keine Spur derselben enthält. Es müssen demnach die suspendierten Teilchen zu gross sein, um die Poren des Filters durchdringen zu können. Es kann deshalb auch nicht Wunder nehmen, dass die Colloïde unfähig sind, die Membran zu durchwandern.

Linder und Pikton haben auch diese Verhältnisse geprüft und dieselben bestätigt gefunden. Dass aber gewissen Colloïden doch eine geringe Diffusionsfähigkeit, wenn auch nicht durch eine Membran, innewohnt, haben sie konstatieren können an den Modifikationen γ und δ, also des nach Schulzes Vorschrift dargestellten Arsensulfids. Ja schon Graham hatte an einigen von ihm untersuchten Colloïden diese Fähigkeit, sehr langsam zu diffundieren, erkannt. Anders, z. B. bei Gegenwart von Salzen oder schwachen Säuren, zubereitete Hydrosole des Arsensulfids zeigen dagegen wie die anderen Colloïde diese Diffusion nicht, so dass hier gewiss von einem graduellen Uebergang von Suspension zur wahren Lösung geredet werden kann. Was nun die optischen Methoden zur Prüfung der Hydrosole auf ihren Suspensionszustand betrifft, so versagt in den bei weitem überwiegenden Fällen das Mikroskop auch bei Anwendung der stärksten Vergrösserung völlig. Linder und Pikton haben nur beim Hydrosol des Quecksilbersulfids und dem bei Gegenwart von saurem weinsaurem Kalium aus Arsentrioxyd gewonnenen Arsensulfidhydrosol Teilchen, welche sich in äusserst lebhafter Bewegung befanden, wahrnehmen können. Ja auch Bredig hat an seinen durch Zerstäubung von Metall gewonnenen Hydrosolen [1]), deren Entstehung ohne Zweifel auf eine sehr feine Verteilung der Materie zurückzuführen ist, im Mikroskope keine Teilchen wahrnehmen können. Es ist also offenbar, dass diese Teilchen eine geringere Grösse als 0,5 μ besitzen. Dass aber wirklich feine Teilchen vorhanden sind, beweisen optische Untersuchungen anderer Art. Zsigmondy [2]) nahm das in seinem Hydrosol enthaltene Gold als wirklich gelöst an (im Gegensatze zu Faraday), da er nie ein Hellerwerden der oberen Flüssigkeitsschicht, hervorgerufen durch Absetzen etwaiger Goldteilchen, wenn nur die Flüssigkeit genügend verdünnt war, beobachten konnte. Linder und Pikton haben nun das Tyndallsche Experiment auf alle die von ihnen untersuchten Colloïde angewendet, d. h. sie haben einen durch eine Linse konzentrierten Lichtstrahl durch die Flüssigkeit passieren lassen und haben denselben mit einem Nicolschen Prisma untersucht. Alle Colloïde, mit Ausnahme des mit Salzsäure versetzten Hydrosols der Kieselsäure und des der Molybdänsäure, bewirkten eine vollständige Polarisation dieses Lichtstrahles. Später hat auch Bredig diese Untersuchungen auf die Metallhydrosole ausgedehnt und konnte auch hier eine Polarisation

[1]) Siehe p. 223.
[2]) Siehe p. 187.

feststellen. Prange dagegen hat bei Untersuchung seines nach dem Carey Leaschen Verfahren gewonnenen Silberhydrosols mit dem Tyndallschen Experiment keine Polarisation wahrnehmen können. Dieser Fall trat erst bei Zufügung einer äusserst geringen Menge eines Elektrolyten, also schon bei Beginn einer Ausfällung, ein. Er nimmt daher in seinem Hydrosol das Silber als wahrhaft gelöst an. Stoeckl und Vanino[1]) haben den Versuch von Prange nachgeprüft und haben dessen Resultat nicht bestätigen können. Sie konnten auch beim Silberhydrosol eine Polarisation des Lichtes und zwar eine elliptische wahrnehmen. Was die Farbe namentlich der Metallhydrosole betrifft, so weist schon Bredig darauf hin, dass infolge des grossen Lichtabsorptionsvermögens der Metalle diese Flüssigkeiten schon bei sehr geringem Gehalte in dicker Schicht ganz undurchsichtig sind. Stoeckl und Vanino erklären ihre Farbe dadurch, dass gewisse Strahlen von den feinen Teilchen zum Teil absorbiert, zum Teil reflektiert werden, somit also aus dem Spektrum des in unser Auge gelangenden Lichtes herausfallen, und wir die Empfindung einer Mischfarbe erhalten. Dieselben Forscher verurteilen in ihrer Abhandlung den Ausdruck colloïdale Lösung, wodurch in ihrem Sinne auch die Ausdrücke Hydrosol u. s. w. fallen würden, und wollen nur die Bezeichnung Suspension gelten lassen, wenn deren Teilchen auch noch so klein sind. Ich glaube aber, dass man den Namen Suspension für die auf mechanischem Wege durch Zerreiben und Schlemmen gewonnene feine Zerteilung der Materie in Wasser beibehält, dass man aber kein Bedenken zu tragen braucht, eine Zerteilung, welche auf chemischem oder elektrischem Wege, also durch bei weitem grössere Kräfte, erzielt worden ist, mit der Bezeichnung Hydrosol oder colloïdale Lösung zu belegen, wenn man sich nur ihres Zustandes bewusst bleibt. Nach Ostwald[2]) nimmt die Materie eben in dieser grossen Zerteilung andere Eigenschaften als im gewöhnlichen Zustande an. In der That zeigen nach Coehn[3]) die Hydrosole einen wenn auch geringen osmotischen Druck, während mechanische Suspensionen einen solchen nicht besitzen. Infolge dessen bewirken dieselben auch eine geringe Dampfdruckerniedrigung des Wassers. Tammann[4]) hat 1887 an vielen Colloïden eine solche konstatieren können und schloss daraus auf ein sehr hohes Molekulargewicht derselben. Es lag nun nahe, auch die Raoultsche

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **30**, 98.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. **22**, 289.
[3]) Zeitschr. Elektrochemie **4**, 63.
[4]) Mem. de l'Acad. St. Petersb. **35**, Nr. 9.

Methode der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung auf Colloïde anzuwenden, um, wenn das Raoultsche Gesetz auch für diese Gültigkeit hat, deren Molekulargewicht zu bestimmen. Für organische Colloïde, wie Gallussäure und Tannin, ist dies von Paternò im Jahre 1889 geschehen, und er hat in Wasser das Molekulargewicht der Gallussäure 109mal so hoch gefunden als der einfachen Formel $C_7H_6O_5$ entspricht, und ein ähnliches hohes Molekulargewicht auch für Tannin erhalten, während er in Eisessiglösung die normalen Werte für beide Stoffe fand. Es ist dies ein Beweis dafür, dass der colloïdale Zustand mancher Körper nur auf bestimmte Lösungsmittel beschränkt ist, in diesem Falle auf Wasser, während sie sich in anderen Lösungsmitteln als Krystalloïde verhalten. Aus diesen Thatsachen leitet Paternò für die Natur der Hydrosole die Hypothese ab, dass dieselben den colloïdalen Körper gewissermassen in Aufquellung enthalten, und dass dieser in komplizierten Molekularkomplexen vorhanden sei, die nur unter Umständen in gewissen Lösungsmitteln disaggregiert werden. Die Raoultsche Methode auch auf anorganische Colloïde anzuwenden, stösst bei manchen dieser Stoffe insofern auf Schwierigkeiten, als viele von ihnen beim Erhitzen ihres Hydrosoles zum Sieden gelatiniert werden und alle in das Gel übergehen beim Gefrieren ihres Sols, wie Ljubawin[1]) nachgewiesen hat. Ich habe deshalb die Siedemethode auf ein sich bei dieser Temperatur nicht veränderndes und ein von Elektrolyten ganz freies Hydrosol, nämlich das der nach Zsigmondys Vorschrift dargestellten Zinnsäure angewendet und habe nicht die geringste Siedepunktserhöhung gegenüber reinem Wasser konstatieren können. Linder und Pikton haben ebenfalls bei ihren Versuchen an den Hydrosolen des Quecksilbersulfids und des Arsensulfids γ keine Gefrierpunktsdepression wahrnehmen können. Man muss deshalb annehmen, dass das Raoultsche Gesetz für Colloïde keine Gültigkeit hat, oder dass das Molekulargewicht der in dem Hydrosol enthaltenen Colloïde sich dem Werte ∞ nähert, d. h. sich dasselbe in Aufquellung oder Suspension homogen in der Flüssigkeit verteilt befindet. Dieses Verhalten ist von Krafft[2]) an organischen Colloïden, namentlich den Natriumsalzen der höheren Fettsäuren, sehr eingehend studiert worden, und hat ihm Gelegenheit zu interessanten Schlüssen über die Natur dieser Hydrosole gegeben. Ich möchte aber in dieser den anorganischen Colloïden gewidmeten

[1]) Journ. der russ. Ges. **1889**, 397.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1584.

Arbeit nicht näher auf diese Untersuchungen eingehen. Sehr eingehende Untersuchungen zur Erforschung des Zustandes der Colloïde in ihren Hydrosolen haben Barus und E. A. Schneider angestellt[1]), wie ich schon früher ausgeführt habe[2]). Sie haben ihre Erfahrungen am colloïdalen Silber gesammelt. Benutzt haben sie ein nach der Vorschrift von Carey Lea dargestelltes und teils durch Dialyse, teils durch starkes Absaugen des festen Hydrosols gereinigtes flüssiges Hydrosol. Sowohl dieses als auch das Gel haben sie auf den Widerstand gegen den elektrischen Strom geprüft und gefunden, dass dieselben fast vollkommene Isolatoren sind und die geringe Leitfähigkeit des flüssigen Hydrosols auf noch nicht entfernte Verunreinigungen zurückzuführen ist. Ich habe diese Angabe an einem nach Schneiders Vorschrift mit Alkohol gereinigten Hydrosole geprüft und habe sie vollkommen bestätigt gefunden. (Bei Anwendung von vier grossen Akkumulatoren als Stromquelle konnte am Milliamperemeter nur ein kaum merklicher Ausschlag der Nadel beobachtet werden.) Das colloïdale Silber verhält sich demnach in seinem Hydrosol wie Quecksilberdampf, welcher ja bekanntlich auch Isolator ist. Eine Wanderung der Teilchen tritt aber doch ein. Linder und Pikton[3]) haben das Verhalten verschiedener Hydrosole zum elektrischen Strome 1897 studiert und haben gefunden, dass basiche Colloïde, wie das Ferrihydrat, von der Anode abgestossen werden, also nach der Kathode wandern, während saure Colloïde und Elemente die umgekehrte Richtung einschlagen, so dass auf diese Weise sogar eine Trennung von Colloïden möglich ist und eine Nachahmung der Ionenwanderung stattfindet. Auch Stoeckl und Vanino ziehen in ihrer Arbeit das Verhalten der Hydrosole zum elektrischen Strome heran und weisen auf die Analogie der Colloïde zu mechanischen Suspensionen auch in dieser Hinsicht hin, indem sie die Resultate der Arbeiten von G. Wiedemann[4]) und Quincke[5]) „Ueber die Wanderung materieller Teilchen durch strömende Elektrizität" in Vergleich bringen zu denen bei analogen Versuchen mit den Hydrosolen; denn diese letzteren Forscher haben gefunden, dass die materiellen Teilchen im Wasser sich negativ laden und infolgedessen nach der Anode wandern.

Auch ich habe mehrere hydroxylhaltige Hydrosole und die der

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **8**, 278.
[2]) Siehe p. 210.
[3]) Journ. of the Chem. Soc. **71**, 568.
[4]) Pogg. Ann. **87**, 321.
[5]) Pogg. Ann. **113**, 513.

Metalle auf ihr Verhalten zum elektrischen Strome geprüft und habe die Angaben von Linder und Pikton vollständig bestätigen können. Folgende kleine Tabelle soll dies veranschaulichen.

Es scheiden sich aus:

An der Anode	An der Kathode
Die Metallhydrosole und deren Verbindungen, z. B. Jodsilber	Ferrihydroxyd
Kieselsäure	Aluminiumhydroxyd
Zinnsäure	Chromhydroxyd
	Titansäure
	Thoriumhydroxyd

Keine Ausscheidung ist zu beobachten, nur eine Reduktion durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff, sichtbar gemacht durch Bildung einer blauen Lösung bei Molybdänsäure, Wolframsäure. Diese abweichende Eigenschaft der beiden Colloïde steht im vollen Einklange zu ihren übrigen schon besprochenen Eigenschaften. Es sind die einzigen gegen den Einfluss von Electrolyten vollständig widerstandsfähigen Colloïde.

Ein elektrisches Feld, erzeugt durch den Konduktor einer Holtzschen Elektrisiermaschine, und Röntgenstrahlen sind nach Springs[1]) Untersuchungen ohne jeglichen Einfluss sowohl auf Suspensionen als auf colloïdale Lösungen. Dagegen konnte er dieselben Wirkungen des elektrischen Stromes, welche Linder und Pikton und später ich selbst erkannt haben, nachweisen. Er hat 23 chemisch verschiedene Körper untersucht, von denen 17 nach der Anode und 6 nach der Kathode gewandert sind. Leider gibt er nicht an, was für Colloïde er in dieser Beziehung geprüft hat. Es ist aber kein Zweifel, dass das Resultat dasselbe, wie das von mir erhaltene, sein wird. Also stellt sich auch bei diesen Untersuchungen ein bemerkenswerter Unterschied zwischen einigen Colloïden als Hydrosole und mechanischen Suspensionen dar. Während durch den elektrischen Strom sich, wie ich schon hervorhob, alle letzteren negativ laden und somit zur Anode wandern, schlagen einige Colloïde den entgegengesetzten Weg ein.

Im engsten Zusammenhange mit dem elektrochemischen Verhalten dieser Colloïde steht auch der Einfluss, den dieselben auf einander ausüben. Beim Versuche, durch Mischen verschiedenartiger Hydrosole und nachheriges Ausfällen der Gele durch Salze Gelgemische

[1]) l. c. siehe p. 230.

zu gewinnen, fand ich, dass sich gewisse Hydrosole gegenseitig ausfällen, ohne dass der geringste Zusatz eines Elektrolyten gemacht worden wäre. Stellt man diese gewissermassen einander feindlichen Hydrosole in einer Tabelle zusammen, so findet man vollständige Uebereinstimmung mit der für das elektrochemische Verhalten aufgestellten, mit dem einen Unterschiede, dass die dort vereinzelt stehenden Molybdän- und Wolframsäuren in die Abteilung der Kieselsäure zu stehen kommen.

Untersucht man das durch solche Wechselfällung entstandene Gel, so findet man, dass in demselben beide Colloïde enthalten sind. Es wäre nun von grossem Interesse gewesen, festzustellen, welches die Mengenverhältnisse beider Colloïde in dem Niederschlage sind. Leider ist es mir aber nicht gelungen, trotz vieler auf verschiedene Weise angestellter Versuche, diese Frage zu beantworten, und zwar aus mehreren Gründen. Zunächst stiess diese Untersuchung auf grosse experimentelle Schwierigkeiten. Papier oder Watte als Filter zu verwenden, um die gelatinösen Niederschläge zurückzuhalten, ist unbedingt zu verwerfen, da die Cellulose ausfällend auf die noch als Hydrosole vorhandenen Colloïde wirkt. Von diesem Verhalten der Cellulose kann man sich leicht überzeugen, wenn man durch dieselbe z. B. reines Ferrihydroxydhydrosol filtriert: die Cellulose färbt sich tiefbraun, und es ist unmöglich, auch durch langes Waschen mit Wasser das Eisen daraus zu entfernen, es ist durch die Cellulose in das Gel übergeführt worden. Als einziges Mittel, diese Fehlerquelle zu beseitigen, bot sich die Anwendung von Glaswolle. Aber auch hier hatte ich mit Schwierigkeiten zu kämpfen. Filtriert man bei gewöhnlichem Druck, so verstopft sich bald das Filter vollkommen, und bei Anwendung der Wasserstrahlluftpumpe wird sehr häufig, nachdem man zuerst ein ganz klares Filtrat erhalten hatte, plötzlich der Niederschlag mit durchgezogen. Bei vorsichtig geleiteter Operation liessen sich zwar alle diese Schwierigkeiten überwinden, es sind aber andere Gründe vorhanden, welche das Problem unlösbar machen. Ich beobachtete nämlich, als ich ein eben in der Kälte bereitetes Gelgemisch von Kieselsäure und Ferrihydroxyd abzufiltrieren suchte, dass zuerst ein klares, aber durch das Hydrosol des Ferrihydroxydes noch bräunlich gefärbtes Filtrat entstand, dass aber nach kurzer Zeit durch nachträgliche Gelbildung sich Flocken ausschieden; ferner bemerkte ich bei einem analogen Versuche, dass wohl ungefähr 10 ccm des Filtrats von Ferrihydrosol gefärbt waren, später aber die Farbe der ablaufenden Tropfen immer heller und bald farblos wurde, obgleich noch kein

Waschwasser nachgegossen worden war; ein Zeichen dafür, dass der Niederschlag selbst gelbildend auf das noch im Solzustande befindliche Colloïd wirkt. Endlich hatte ich auch Gelegenheit, zu beobachten, dass umgekehrt ohne erkennbare Ursache das entstandene Gel sich wieder in den Solzustand zurück verwandeln kann. Beim Absaugen einer Probe hatte sich das Filter, nachdem schon ein wasserhelles Filtrat erhalten worden war, so verstopft, dass ich die Filtration unterbrechen musste. Als ich am anderen Morgen dieselbe fortsetzen wollte, bemerkte ich, dass sich das Trichterrohr mit einer tiefbraunen, klaren Flüssigkeit gefüllt hatte, ein Zeichen dafür, dass wieder ein Teil des Ferrihydroxydes in den Solzustand übergegangen war. Selbstverständlich macht ein so unberechenbares Verhalten des gebildeten Gels eine quantitative Bestimmung der in demselben enthaltenen Bestandteile unmöglich. Das einzige, was ich in dieser Beziehung aussprechen kann, ist, dass sehr wenig von dem Eisenhydroxydsol genügt, um viel von dem Hydrosol der Kieselsäure zu gelatinieren. So fand ich, dass beim Mischen von 20 ccm Kieselsäurehydrosol, die 0,144 g SiO_2 enthielten, mit 20 ccm Ferrihydroxydsol, die 0,0810 g Fe_2O_3 enthielten, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch stark braun gefärbt war, und dass selbst bei Anwendung von nur 10 ccm derselben Eisenlösung auf 20 ccm Kieselsäure die überstehende Flüssigkeit noch deutliche Färbung von Eisen zeigte. Die vorher erwähnte Eigenschaft des durch Wechselfällung aus Kieselsäure und Eisenhydroxyd entstandenen Gels, wieder teilweise spontan in den Solzustand überzugehen, wird verständlich durch die Möglichkeit, durch gewisse Stoffe dieselben zu peptisieren. So bildet ein äusserst geringer Zusatz von Natriumcarbonat, Ammoniak und Natronlauge beim Erwärmen des Gels das Sol zurück. Es ist gewiss nicht unmöglich, dass bei dem erwähnten unvorhergesehenen und dort unerwünschten teilweisen Uebergange des Gels in den Solzustand in der Atmosphäre des Arbeitsraumes enthaltene Spuren von Ammoniak diese Wirkung hervorgebracht haben. Diese Beobachtung ist zugleich auch von grossem Interesse, weil dadurch ein Vorgang, welcher in der Porzellan- und Steingutfabrikation mit so grossem Erfolge angewendet wird, dem Verständnisse näher tritt. Dort wird nämlich die plastische Thonmasse, welche nur wenig wasserhaltig ist, dadurch in eine leicht fliessende trübe Flüssigkeit verwandelt, dass man dieselbe mit einer sehr geringen Menge Natriumcarbonatlösung durchknetet. Es wird dadurch möglich, in Gipsformen Gefässe zu giessen, welche man durch Kneten der plastischen Masse in der Art nicht herstellen könnte, wobei zu-

gleich auch ein starkes Schwinden wegen des ganz geringen Wassergehaltes der verflüssigten Masse nicht eintritt. Dieser Wassergehalt wird von den Gipsformen aufgenommen, und die eingegossene Flüssigkeit erstarrt durch den Wasserverlust in kurzer Zeit. Wollte man mit Wasser allein eine giessbare Masse erhalten, so müsste man ungefähr die 300fache Menge bezogen auf das Volumen der Sodalösung anwenden, eine Menge, die natürlich beim Trocknen ein ungeheures Schwinden der Gefässe bedingen würde. Die Erscheinung der Verflüssigung der Thonmasse hat sicherlich keine andere Ursache, als die durch den Zusatz des Natriumcarbonates bewirkte Peptisierung der kieselsauren Thonerde.

Endlich sei noch einiger sehr umfangreicher und interessanter Arbeiten gedacht, deren Ergebnisse ihr Autor van Bemmelen teils in der Zeitschrift für anorganische Chemie, teils auch im Journal für praktische Chemie veröffentlicht hat. Da er sich in diesen aber fast ausschliesslich mit der Natur des aus seinem Hydrosol gefällten Körpers, des Hydrogels, beschäftigt, und zwar hauptsächlich auf das Verhältnis des Wassers zum Gel, d. h. die Entwässerung und Wiederwässerung desselben, so würde es weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, wollte ich näher auf diese mit grosser Schärfe geführten Untersuchungen eingehen. Doch möchte ich wenigstens einige Stellen anführen, welche sich auch mit dem Hydrosole und dessen Uebergang in das Hydrogel beschäftigen (die Versuche wurden nur an der Kieselsäure angestellt). van Bemmelen sagt in der einen seiner Abhandlungen [1]), dass das Hydrosol bei seiner Verwandlung in das Hydrogel einen graduellen Uebergang von einer Flüssigkeit zu einem festen Körper bedeute, d. h. eine allmähliche Trennung einer gelösten Substanz von ihrem Lösungsmittel, derart, dass die erstere eine Reihe von Zuständen zwischen flüssig und fest durchgeht. Schon das Hydrosol zeige, wie durch das Tyndallsche Experiment bewiesen worden sei, einen Anfang dieser Trennung, ohne dass das Mikroskop Teilchen erkennen liesse. Die bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Hydrosolen erhaltenen Werte bewiesen, „dass die Teilchen nicht in Lösung sind, sondern besondere flüssige Gebilde von Molekülen oder Molenkomplexen darstellen, welche den Gesetzen der in krystalloïder Lösung sich befindenden Moleküle nicht gehorchen“ (d. h. sie bewirken sehr geringen oder keinen osmotischen Druck, geringe oder keine Dampfdruckerniedrigung, also auch geringe oder keine Ge-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **13**. 303.

frierpunktsdepression, ferner besitzen sie ein sehr niedriges Diffusionsvermögen und ihr elektrisches Leitvermögen ist sehr klein oder gleich Null). Der Uebergang des Hydrosols in das Gel bedeute dann eine weitere Trennung des Wassers von den Teilchen des Colloïds. Das Wasser im Gel sei aber gebunden, „jedoch nicht chemisch, sondern auf eigentümliche Weise absorbiert in den Interstitien des Colloïdalgebildes". Er denkt sich nämlich das Hydrogel als ein Zellgewebe, in dem die Zellwände durch das Colloïd gebildet werden, während in den Hohlräumen in und um den Zellen das Wasser eingeschlossen und mit verschiedener Kraft festgehalten wird.

Aus dieser möglichst gedrängten Uebersicht aller mir zugänglichen Arbeiten, sowie eigener Untersuchungen über anorganische Colloïde, wird man ersehen haben, wieviel sowohl in rein chemischer, als auch in physikalisch-chemischer Beziehung über diesen Gegenstand gearbeitet worden ist und wie weit unsere Kenntnis dieses gewiss schwierigen Kapitels der Chemie schon vorgedrungen ist. Man wird sich aber zugleich nicht verhehlen können, dass noch gar manche Lücke auszufüllen und vielleicht noch manches schwierige Problem zu lösen sein wird, ehe man zur vollständigen Klarheit in diesem Gebiete gelangt sein wird.

Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion.

Von

Dr. Georg Rohde.

Privatdocent an der kgl. techn. Hochschule zu München.

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Einwirkung nascierender Flusssäure auf Säureanhydride hatte Unverdorben[1]) ein Gemisch von Flussspat und chromsaurem Blei mit Nordhäuser Vitriolöl destilliert und dabei eine eigentümliche fluorhaltige Chromverbindung erhalten, welche rote Dämpfe bildete und sich schon unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit in Chromsäure und Flusssäure zersetzte.

Die neue, von Unverdorben wegen ihres Verhaltens zu Wasser als Chromfluorid der Chromsäurestufe angesprochene Substanz hatte in hohem Grade das Interesse von Berzelius erregt, der selbst eingehende Studien über Fluorverbindungen gemacht hatte[2]). Er wiederholte[3]) Unverdorbens Versuche und fand dieselben bestätigt. Um die von Unverdorben angenommene Zusammensetzung der neuen Substanz zu beweisen, knüpfte er aber an diese Nachprüfung noch die weiteren Versuche, durch Ueberleiten von Chlor über erhitztes metallisches Chrom oder Chromchlorid eine analoge Chlorverbindung zu erhalten. Und da die betreffenden Versuche gelangen, und er übersehen hatte, dass dieses positive Resultat unter der Mitwirkung von Feuchtigkeit zu stande kommt:

$$Cr_2Cl_6 + 4\,H_2O + n\,Cl = 2\,CrO_2Cl_2 + 8\,HCl + (n - 6)\,Cl$$ [4]),

[1]) Unverdorben, Trommsdorffs neues Journal der Pharm. 1824, 24.

[2]) Vgl. Jahresber. von Berzelius **4**, 85 u. ff. [1825].

[3]) Jahresber. von Berzelius **6**, 129 [1827].

[4]) Vgl. Moissan, Ann. chim. phys. [5] **21**, 247 u. ff.

so hielt er es für erwiesen, dass sowohl die neu erhaltene Chlorverbindung, wie auch das Chromfluorid Unverdorbens sauerstofffreie Chromhaloide der Chromsäurestufe seien.

Das Verfahren, durch welches Berzelius zur Auffindung seiner neuen, von ihm als Chromsuperchlorid bezeichneten Chromverbindung geführt worden war, hatte ihm dieselbe in Gestalt stark durch überschüssiges Chlor verdünnter roter Dämpfe ergeben.

Als er aber im Anschluss an das Verfahren Unverdorbens ein Gemisch von Kochsalz und Kaliumchromat der Destillation mit rauchender Schwefelsäure unterwarf, gelang es ihm, das Chromsuperchlorid als eine dunkelrote, flüchtige Flüssigkeit zu erhalten.

Berzelius gibt in seiner Mitteilung keine nähere Beschreibung des Chromylchlorids, wollte aber die Untersuchung dieser Verbindung im Zusammenhange mit dem Studium anderer Chlor- und Fluorverbindungen fortsetzen. Da jedoch bald nachher Dumas in einem in den Annales de Chim. et de Phys. von 1826 abgedruckten Brief an Arago die Absicht ankündigte, aus der Dampfdichte einer Anzahl flüchtiger Chlor- und Fluorverbindungen das Atomgewicht der in denselben enthaltenen Elemente abzuleiten und bei dieser Gelegenheit auch den Parallelismus zwischen dem Chromsuperfluorid und Chromsuperchlorid berührt[1]), so hat Berzelius von einer Fortsetzung seiner Arbeit abgesehen[2]).

Dumas gewann das Chromylchlorid durch Destillation eines Gemisches von Bleichromat und Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure und fasste es, ebenso wie Berzelius, als das der Chromsäure entsprechende Chlorid des Chroms auf. Er beschreibt es als eine blutrote, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser und an der Luft bräunliche Dämpfe ausstösst. Bezüglich seines Verhaltens zu anderen Körpern hebt er hervor, dass es lebhaft mit Quecksilber reagiert, auf Schwefel unter Zischen einwirkt, Phosphor entflammt und zur Detonation bringt, Jod und Chlor auflöst, Kohle dagegen anscheinend unverändert lässt.

In die Entdeckungsgeschichte des Chromylchlorids bringt Dumas' Mitteilung insofern eine gewisse Verwirrung, als Dumas die Auffindung dieses Körpers Unverdorben zuschreibt, obwohl dessen Originalabhandlung nicht den geringsten Anhaltspunkt ergibt, dass Unverdorben das Chromylchlorid dargestellt hat, oder hat darstellen wollen.

---

[1]) Ann. chim. phys. [2] **31**, 433 [1826].

[2]) Vgl. Jahresb. von Berzelius **7**, 86 u. 87 [1828].

Man kann diesen Widerspruch vielleicht so lösen, dass man annimmt, Dumas habe die Angaben von Berzelius über dessen Chromsuperchlorid irrtümlicherweise ebenso für Ergebnisse einer Nachprüfung gehalten, wie diejenigen über das Chromsuperfluorid. Indessen wäre es auch möglich, dass Dumas den Bericht von Berzelius zur Zeit der Abfassung seines Briefes noch gar nicht gekannt hat[1]) und den Hinweis auf Unverdorben infolge einer ungenügenden Kenntnis von dessen Originalabhandlung macht. Ist dies richtig, so würde Dumas ebenso als Entdecker des Chromylchlorids zu gelten haben, wie Berzelius, der diesen Körper ja ebenfalls nur im Anschluss an das Chromfluorid Unverdorbens dargestellt hat[2]). Mit noch grösserem Rechte ist hier aber auch noch der durch seine zahlreichen, zur Verteidigung der Proutschen Hypothese unternommenen Atomgewichtsbestimmungen bekannte englische Chemiker Thomson zu nennen, da die umfangreichen Untersuchungen über das Chromylchlorid, welche derselbe in seiner im Jahre 1827 veröffentlichten grossen Arbeit über das Chrom bekannt gegeben hat[3]), bis zum Jahre 1825 zurückdatieren[4]).

Thomson stellte das Chromylchlorid, wie Dumas und Berzelius, durch Erhitzen eines chromsauren Salzes mit Kochsalz und konzentrierter Schwefelsäure dar und kam nach mehrfachen Vorversuchen zu dem Schluss, dass dasselbe in quantitativer Ausbeute erhalten werden könne, wenn man ein inniges Gemisch von 190 Teilen Kaliumbichromat und 225 Teilen Kochsalz mit 500 Teilen englischer Schwefelsäure erhitze[5]).

Seine Beschreibung der Eigenschaften und des Verhaltens des Chromylchlorids bietet neben den Angaben von Berzelius und Dumas manches Besondere.

So wird nach seinen Beobachtungen Phosphor im Gegensatz zu

---

[1]) Der Bericht von Berzelius gelangte am 31. März 1826 vor der schwedischen Akademie der Wissenschaften zur Verlesung (vgl. die Jahresber. von Berzelius **6**); Dumas' Brief an Arago ist vom 6. Mai 1826 datiert (vgl. Dumas, Ann. chim. phys. [2] **31**, 436 [1826].

[2]) Berzelius selbst ist der Ansicht, dass Dumas die Kenntnis der Versuche Unverdorbens durch ihn erlangt habe (vgl. seine Jahresber. **7**, 86 [1828]). Indessen findet sich in dem Briefe Dumas' an Arago nichts, was diese Ansicht unterstützt.

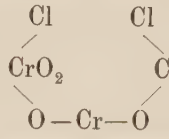
[3]) Philosophical Transactions 1827, 190 bis 202.

[4]) l. c. 159 u. 190.

[5]) Thomsons Ausbeute ist zu hoch angegeben. Vgl. in dieser Beziehung Etard, der nur 70% der Theorie erhalten konnte, Ann. chim. phys. [5] **22**, 221 bis 222.

den Angaben Dumas' nicht entzündet, wenn man Chromylchlorid damit in Berührung bringt, sondern es soll im Gegenteil brennender Phosphor durch Chromylchlorid verlöscht werden. (Vgl. unten p. 252.)

An zahlreichen Beispielen zeigt er die heftige, oft bis zur Entflammung gesteigerte Einwirkung, welche das Chromylchlorid auf viele organische Substanzen ausübt. Seine Angaben über die Zersetzung des Chromylchlorids beim Erhitzen lassen erkennen, dass er hierbei zweifellos das später von Thorpe[1]) beschriebene Trichromylchlorid



von der Form erhalten hat. Besonders verdient jedoch die Thatsache hervorgehoben zu werden, dass er durch eine analytische Untersuchung des Chromylchlorids zur Erkenntnis des Sauerstoffgehaltes dieser Verbindung gekommen ist, wenn auch sein Verdienst in dieser Beziehung dadurch beeinträchtigt wird, dass das spezielle Ergebnis seiner Analysen sehr mangelhaft war und ihn im Verein mit der anscheinend sauren Reaktion des Chromylchlorids zu der irrigen Ansicht führte, dasselbe sei eine komplexe Säure von der Formel $[CrO_3 + Cl_2]$[2]).

Die richtige analytische Zusammensetzung des Chromylchlorids, dem Thomson auf Grund seiner obigen Anschauung den Namen Chlorchromsäure (chlorochromic acid) gegeben hatte, wurde zuerst von H. Rose ermittelt[3]).

Derselbe stellte dafür die Formel $[2\,CrO_3 + CrCl_6]$ auf[4]), mit

---

[1]) Thorpe, Journ. chem. soc. [2] **8**, 31 [1870], sowie Jahresb. f. Chemie 1870, 339.

[2]) Thomson schrieb: CrO_3Cl. Da er aber das Atomgewicht des Chlors doppelt so gross annahm, als dies heute geschieht, so deckt sich die obige zur Vermeidung von Missverständnissen gewählte Formulierung dem stöchiometrischen Sinne nach mit seiner Schreibweise.

[3]) Pogg. Ann. **27**, 573 [1833].

[4]) Das Chromfluorid Unverdorbens hat Rose ebenfalls untersucht, kommt aber für dasselbe zu der Formel $CrFl_{10}$. Berzelius hielt dem gegenüber an der Formel $CrFl_6$ fest, indem er die Vermutung aussprach, dass das Produkt von Rose fluorwasserstoffhaltig gewesen sei (vgl. seine Jahresber. **19**, 204). Seine Ansicht war bis vor etwa 1½ Jahrzehnten die allgemein herrschende. Dass dem Chromfluorid Unverdorbens die analoge Zusammensetzung zukommt, wie dem ihm nach Darstellung und Eigenschaften so nahe stehenden Chromylchlorid, hat erst Oliveri im Jahre 1886 nachgewiesen. Vgl. Gazz. chim. ital. **16**, 218, sowie Jahresber. für Chemie 1886, 429.

welcher die bald darauf von Wöhler[1]) gefundene Zersetzung des Chromylchlorids in Chromoxyd, Chlor und Sauerstoff, welche beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein stark glühendes[2]) Rohr erfolgt, in befriedigendem Einklang stand:

$$2[2CrO_3 + CrCl_6] = 3Cr_2O_3 + 12Cl + O_3.$$

Im Sinne der dualistischen Auffassung liess die Formel von Rose das Chromylchlorid als ein doppeltchromsaures Chromsuperchlorid erscheinen. Aber schon Ph. Walter[3]), ein Schüler und Freund Dumas', der die von Rose gefundene empirische Zusammensetzung des Chromylchlorids bestätigte[4]) und die früheren Untersuchungen seines Lehrers durch die Ermittelung verschiedener physikalischer Konstanten, wie Siedepunkt (gef. 118° bei 760 mm Druck), spez. Gewicht (gef. 1,71 bei 21°)[5]) und Dampfdichte (gef. 5,9 bei 143,7°) vervollständigte, weist darauf hin, dass man der dualistischen Formel des Chromylchlorids mit guten Gründen auch die Formel CrO_2Cl_2 an die Seite stellen könne, in welcher die Gruppe CrO_2 das Radikal der Chromsäure darstellt, während das Chlor, wie im Carbonylchlorid, den Substituenten des extraradikalen Sauerstoffs bildet.

Walters Darlegung ist von Dumas und Persoz[6]) beeinflusst und stützt sich vornehmlich auf den Umstand, dass die dem Chromylchlorid analogen Verbindungen, wie z. B. die Chloride der Molybdän-

---

[1]) Pogg. Ann. **33**, 341 [1834], sowie Ann. der Chem. u. Pharm. **13**, 40.

[2]) Erhitzt man das Rohr, durch welches das Chromylchlorid streicht, nicht bis zum Glühen, so bildet sich statt des Chromoxyds eine stark magnetische, kleine, funkelnde, violettschwarze Krystalle bildende Verbindung von der Formel: CrO_3, $2Cr_2O_3$. Vgl. Wöhler, Ann. der Chem. u. Pharm. **111**, 117, sowie Geuther, ebenda **118**, 61.

[3]) Vgl. Ann. chim. phys. [2] **66**, 387 u. ff. [1837], sowie Ann. d. Chem. u. Pharm. **28**, **225** [1838].

[4]) Nach Bineau, Ann. chim. phys. **68**, 428 [1838], hat vorher schon Dumas selbst das Chromylchlorid analysiert und die von Rose angenommene Zusammensetzung bestätigt gefunden.

[5]) Bezüglich dieses Wertes sei bemerkt, dass derselbe erheblich ungenauer ist, wie der schon von Thomson, Philosoph. Transact. 1827, 192, angegebene Wert. Thomson fand bei 50° Fahr. = 10° C. ein spez. Gewicht von 1,9134, während Thorpe, dem man die genauesten Daten hierüber verdankt, das spez. Gewicht des Chromylchlorids bei 25° zu 1,920 und bei 14,48° zu 1,9354 ermittelt hat. Vgl. Journ. chem. soc. 1880, 362.

[6]) Vgl. Walter, Ann. der Chem. u. Pharm. **28**, 228 [1838], sowie Regnault, Ann. chim. phys. [2] **69**, 183 [1838].

und Wolframsäure[1]) nur von Säuren gebildet werden, welche (in der Anhydridform) durch die Formel $RO_2 + O$ ausgedrückt werden können[2]).

Ein weiterer Grund für die Aufstellung der Formel CrO_2Cl_2 ist ihm die Thatsache, dass das Chromsuperchlorid, welches Rose im Chromylchlorid mit Chromsäure verbunden annimmt, nicht auch im freien Zustande bekannt ist. Ausserdem hebt er hervor, dass das ganze Verhalten des Chromylchlorids mit der Formel CrO_2Cl_2 in Einklang steht und dass auch die empirisch gefundene Dampfdichte der Substanz dieser Formel entsprechen würde, wenn man die Voraussetzung macht, dass jedes Molekül der Verbindung 2 Volume Dampf repräsentiert.

Walters Anschauung wurde von Regnault[3]) geteilt, der in der Analogie des Chromylchlorids mit dem von ihm entdeckten und eingehend untersuchten Sulfurylchlorid[4]) den sicheren Beweis für jene Ansicht erblickte und erwähnt, dass dieselbe zuerst von Persoz aufgestellt worden sei. Sie fand in dem Masse Verbreitung, als die von Dumas und seiner Schule angebahnte Theorie der Substitution der dualistischen Lehre von Berzelius den Boden abgewann. Da dies aber überall in sehr ungleichmässiger Weise geschah, so sehen wir, dass beispielsweise Péligot[5]) schon im Jahre 1844 von der Formel Walters wie von einer ausgemachten Sache spricht, während Wöhlers Schüler Geuther[6]) noch im Jahre 1858 gegen diese Auffassung ankämpft, indem er die beim Erhitzen von Chromsäure mit wasserfreiem Eisenchlorid nach der Gleichung:

$$3\,CrO_3 + Fe_2Cl_6 = Fe_2O_3 + 3\,CrO_2Cl_2$$

erfolgende Bildung von Eisenoxyd wohl mit der Formel $[2\,CrO_3 + CrCl_6]$

---

[1]) Das Sulfurylchlorid, das man heute an erster Stelle nennen würde, wurde erst ein Jahr später von Regnault beschrieben. Vgl. Ann. chim. phys. [2] **69**, 170 u. ff. [1838], sowie Journ. f. prakt. Chem. **18** [1839], 93 u. ff.

[2]) Vgl. Walter l. c.

[3]) Vgl. Regnault, Ann. chim. phys. [2] **69**, 183 [1838], sowie Journ. f. prakt. Chem. **18** [1839], 103.

[4]) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **69**, 170 u. ff. [1838], sowie Journ. f. prakt. Chem. **18** [1839], 93 u. ff.

[5]) Péligot, Ann. chim. phys. [3] **12** [1844] 532, sowie Journ. f. prakt. Chem. **35** [1845], 29.

[6]) Geuther, Ann. der Chem. u. Pharm. **106** [1858], 239.

für Chromylchlorid vereinbar erklärt, nicht aber mit der Formel CrO_2Cl_2.

Entscheidend für beide Auffassungen wurde schliesslich die sich allmählich Bahn brechende Erkenntnis von der Allgemeingiltigkeit der Avogadroschen Hypothese und der sich daraus ergebenden Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Dampfdichte.

War es richtig, dass die den Molekulargewichten entsprechenden Mengen unzersetzt flüchtiger Verbindungen in Dampfform unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur stets 2 Volume einnehmen — das Volumen des Atomgewichts Wasserstoff als Einheit gesetzt, so musste eine Verbindung der Form CrO_2Cl_2, deren Molekulargewicht = 155 ist, eine Dampfdichte von $\frac{155}{2 \times 14{,}446\ldots} = 5{,}36\ldots$ haben, während eine Verbindung der Form $[2\,CrO_3 + CrCl_6]$, wenn dieselbe unzersetzt flüchtig ist, die dreifache Dampfdichte voraussetzt.

Nun kommen die Zahlen, welche Dumas, Walter und später Carstanjen bei ihren Dampfdichtebestimmungen mit Chromylchlorid gefunden haben, dem theoretisch aus der Formel CrO_2Cl_2 abgeleiteten Wert 5,36 . . für die Dampfdichte so nahe, dass ihre gesetzmässige Zusammengehörigkeit mit letzterem ohne weiteres ersichtlich ist. Es fanden nämlich:

Dumas[1]) die Dichten 5,69 bei 147° und 5,35 bei 127°,

Walter[2]) die Dichte 5,9 bei 143,7°,

Carstanjen[3]) die Dichte 5,39 bei 200°.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Verdampfung des Chromylchlorids bei einer den Siedepunkt desselben nicht weit übersteigenden Temperatur ohne wesentliche Zersetzung erfolgt[4]), führt

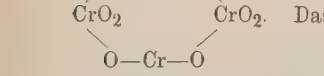
---

[1]) Vgl. Bineau, Ann. chim. phys. **68**, 427 [1838].

[2]) Walter, Ann. chim. phys. [2] **66**, 393 [1837].

[3]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **2** [1870], 54.

[4]) Bei andauerndem (3- bis 4stündigem) Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190° verwandelt sich dagegen das Chromylchlorid unter Abspaltung von Chlor fast vollständig in das oben, p. 244, erwähnte Trichromylchlorid:



Dasselbe Produkt soll ferner nach einer Angabe im Lehrbuch von Graham-Otto, **4**, II, 1590, die Verbindung sein, welche sich beim Aufbewahren von Chromylchlorid in zugeschmolzenen Röhren unter Chlorentwickelung abscheidet und von Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 223 für Chrombioxyd (CrO_2) gehalten wird.

also die Anerkennung der Avogadroschen Hypothese notwendig zu der Anschauung, dass dem Chromylchlorid die Molekularformel CrO_2Cl_2 zukommt.

Walters Formel bringt das Chromylchlorid in Parallele mit dem vornehmlich von Regnault[1]), Williamson[2]) und Schiff[3]) in seiner Konstitution erschlossenen Sulfurylchlorid und lässt es damit als das sekundäre Säurechlorid des Chromsäurehydrates erscheinen, welches neuerdings Moissan[4]) dargestellt hat. Eine unmittelbare Folge dieser Beziehung ist zweifellos seine rote Farbe[5]), und ebenso entspricht die Eigenschaft des Chromylchlorids, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von relativ niedrigem Siedepunkt zu bilden[6]), ganz dem Charakter, welchen man von einer Substanz dieser Konstitution erwarten kann.

In überzeugender Weise ergibt sich die Konstitution des Chromylchlorids aus einer Anzahl seiner Bildungsweisen.

Vor allem ist hier hervorzuheben seine Bildung nach Schiff[7]) aus Chromsäure und Phosphorpentachlorid, welche unmittelbar eine der allgemeinen Darstellungsmethoden der Säurechloride repräsentiert:

$$CrO_3 + PCl_5 = CrO_2Cl_2 + POCl_3\ ^8).$$

Kaum minder klar ergibt sich die Konstitution des Chromylchlorids aus der von Rosenstiehl[9]) aufgefundenen Bildungsweise aus Pyroschwefelsäurechlorid und chromsaurem Kalium, welche nach der Gleichung:

---

[1]) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **69**, 170 u. ff. [1838], sowie Journ. f. prakt. Chem. **18** [1839], 93 u. ff.

[2]) Williamson, Ann. der Chem. u. Pharm. **92**, 242.

[3]) Schiff, ebenda, **102**, 111.

[4]) Moissan, Compt. rend. **98** [1884], 1581.

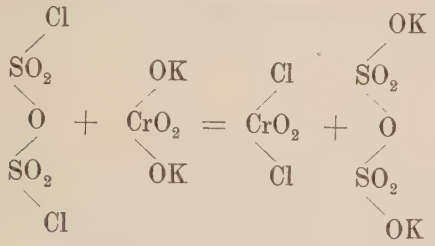
[5]) Bezüglich der Spektralerscheinungen, welche das Chromylchlorid darbietet, vgl. Gottschalk u. Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. **89**, 476, sowie Stoney u. Reynolds, Phil. Mag. [4] **41**, 291.

[6]) Thorpe fand denselben bei 760 mm und Berücksichtigung aller Korrektionen zu 115,9. Vgl. Journ. chem. soc. **37**, 362, sowie Jahresber. f. Chem. 1880.

[7]) Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **106**, 116.

[8]) Ueber die Einwirkung von PCl_5, PCl_3 und $POCl_3$ auf Chromylchlorid vgl. Casselmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **98**, 213; Schiff, ebenda **102**, 118; Weber, Pogg. Ann. **107**, 386; Cronander, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **6**, 1466 und Michaëlis, Journ. f. prakt. Chem. **4**, 451.

[9]) Rosenstiehl, Compt. rend. [1861] **53**, 659.



verläuft.

Aber auch die oben erwähnte Darstellungsmethode von Berzelius, Dumas und Thomson, welche noch heute als solche angewandt wird, steht hiemit in bestem Einklang.

Nach einer Vorschrift Wöhlers[1]) wird dieselbe am besten in der Weise durchgeführt, dass man das nötige Gemisch von Kochsalz und Kaliumchromat (Wöhler wandte neutrales Chromat an) zunächst zusammenschmilzt, sodann in grob zerstossener Form in eine tubulierte, mit einer gut gekühlten Vorlage in Verbindung stehende Retorte bringt und nun am besten mit rauchender[2]) Schwefelsäure übergiesst. Die Bildung des Chromylchlorids vollzieht sich hiebei in stürmischer Reaktion und unter so energischer Wärmeentwickelung, dass es zum grössten Teil von selbst überdestilliert. Trotz dieser raschen Destillation ist es aber nach Etard[3]) nicht zu vermeiden, dass sich infolge der Einwirkung des Vitriolöls auf das Chromylchlorid ein rückläufiger Prozess im Sinne der Gleichung:

$$6\,CrO_2Cl_2 + 3\,S_2O_7H_2 = 2(SO_4)_3Cr_2 + 2\,CrO_3 + 12\,Cl + 3\,H_2O$$

vollzieht, welcher die selbst im besten Falle nur 70 % der Theorie erreichende Ausbeute um so mehr herabsetzt, je weniger rasch das gebildete Chromylchlorid der zersetzenden Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure entzogen wird.

Die unter den angegebenen Bedingungen vor sich gehende Bildung von Chromylchlorid, welche in ähnlicher Form ja bekanntlich auch in der analytischen Chemie beim Nachweis von Chlormetall neben Brom- und Jodmetall Verwertung findet, vollzieht sich in ihrem Gesamtverlauf nach den Gleichungen:

$$Cr_2O_7K_2 + 4\,NaCl + 3\,S_2O_7H_2 = 2\,CrO_2Cl_2 + 2\,SO_4KH + 4\,SO_4NaH$$

resp.

$$CrO_4K_2 + 2\,NaCl + 2\,S_2O_7H_2 = CrO_2Cl_2 + 2\,SO_4KH + 2\,SO_4NaH,$$

[1]) Wöhler, Pogg. Ann. **33** [1834], 343.

[2]) Vgl. Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 221, ferner Burcker, ebenda **26**, 469 u. Errera, Gazz. chim. ital. **21**, 78.

[3]) Etard, l. c. 222.

je nachdem man doppeltchromsaures Kalium, oder neutrales Chromat verwendet. Es ist aber klar, dass der eigentliche Vorgang durch die Gleichung:

$$CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$$

ausgedrückt wird, wobei das Wasser durch das aus der Pyroschwefelsäure sich abgliedernde Schwefelsäureanhydrid unschädlich gemacht wird.

Noch deutlicher wird dies, wenn man die Bildungsweise des Chromylchlorids nach Henry[1]) ins Auge fasst, bei welcher das Chlorid dadurch erhalten wird, dass man gasförmige Salzsäure in Schwefelsäure leitet, die Chromsäure suspendiert enthält. In dieser Form entspricht der Prozess der von Friedel[2]) durchgeführten Bildung von Säurechloriden mittels gasförmiger Salzsäure und Phosphorsäureanhydrid. Man kann aber auch, wie Moissan[3]) gezeigt hat, das wasserbindende Mittel ganz weglassen und einfach gasförmige Salzsäure über Chromsäure (oder chromsaure Salze) leiten und dann vollzieht sich die Reaktion ganz im Sinne der obigen Grundgleichung: $CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$ und zwar sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Ausser den im vorstehenden angeführten Bildungsweisen kennt man noch eine Anzahl weiterer Reaktionen, bei welchen Chromylchlorid entsteht.

So bildet sich dasselbe nach Péligot[4]) und Zettnow[5]) in komplizierter, noch nicht genügend klargelegter Reaktion beim Behandeln von chlorchromsaurem Kalium mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure.

Geuther[6]) erhielt Chromylchlorid, als er analog, wie bei seinem Versuch mit Eisenchlorid (vgl. p. 246), violettes Chromchlorid mit trockener Chromsäure erhitzte.

Moissan[7]) fand, dass sich Chromylchlorid beim Erhitzen von Chromoxydhydrat in einem Chlorstrom bei 440° bildet, indem zunächst nach der Gleichung:

$$Cr_2(OH)_6 + nCl = Cr_2Cl_6 + 3H_2O + O_3 + (n - 6)\,Cl$$

[1]) Henry, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 2041.

[2]) Friedel, Zeitschr. f. Chem. 1869, 489.

[3]) Moissan, Compt. rend. **98** [1884], 1582.

[4]) Péligot, Ann. chim. phys. [2] **52**, 272 [1833], sowie Ann. d. Chem. u. Pharm. **8**, 1 u. ff.

[5]) Zettnow, Pogg. Ann. [1871] **143**, 328. Vgl. auch Thorpe, ebenda **144**, 329.

[6]) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. **118**, 69.

[7]) Moissan, Ann. phys. chim. [5] **21**, 246 u. ff.

Chromchlorid entsteht, das dann in analoger Weise, wie bei dem oben erwähnten Versuch von Berzelius (vgl. p. 241), in Chromylchlorid übergeht:

$$Cr_2Cl_6 + 4H_2O + nCl = 2CrO_2Cl_2 + 8HCl + (n - 6)\,Cl.$$

Anschliessend an diesen Versuch konnte Moissan[1]) auch beim Erhitzen von Chromchlorid in einem Sauerstoffstrom bei 440° die Bildung von Chromylchlorid konstatieren.

Endlich hat Erdmann[2]) gefunden, dass bei der schon seit längerer Zeit[3]) bekannten Oxydation des Chloroforms zu Phosgen mittels Chromsäure Chromylchlorid als Nebenprodukt entsteht:

$$2CHCl_3 + CrO_3 + O_2 = 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Während die letztgenannten Reaktionen weniger geeignet sind, Schlüsse auf die Konstitution des Chromylchlorids zu ziehen, gibt es eine Anzahl Umwandlungen dieses Körpers, welche unter Berücksichtigung der Molekulargrösse desselben die Auffassung des Chromylchlorids als Chlorid der Chromsäure ebenso unabwendbar machen, wie die oben genannten Bildungsweisen von Schiff, Rosenstiehl, Henry u. s. w.

Hiezu gehört in erster Linie die Zersetzung des Chromylchlorids durch Wasser oder Alkalien.

Dieselbe verläuft nach den Gleichungen:

$$CrO_2Cl_2 + H_2O = CrO_3 + 2HCl$$

bezw.

$$CrO_2Cl_2 + 4\overset{I}{M}e(OH) = CrO_4\overset{I}{M}e_2 + 2MeCl + 2H_2O$$

und kennzeichnet das Chromylchlorid um so schärfer als das Chlorid der Chromsäure, als sich auch der äussere Verlauf der Reaktion so abspielt, wie man es unter dieser Voraussetzung zu erwarten hat: Tröpfelt man nämlich Chromylchlorid in Wasser oder Alkali, so sinkt es im ersten Moment in schweren Tropfen unter, sodann aber beginnt sofort die Reaktion und in kürzester Zeit ist alles Chlorid zu einer orangefarbenen bezw. gelben Flüssigkeit gelöst, die sich bei Anwendung von Alkali zugleich stark erwärmt.

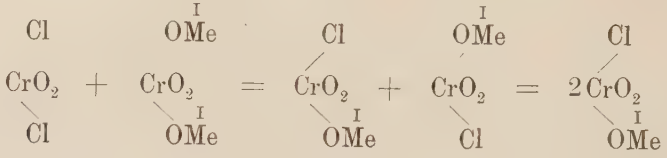
---

[1]) Moissan, l. c. 248.

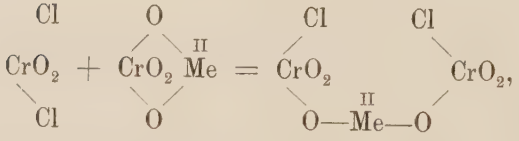
[2]) Erdmann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **26**, 1990.

[3]) Emmerling u. Lengyel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **2**, 546.

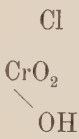
Grosse Beweiskraft hat auch die mit Chromaten erfolgende Umsetzung des Chromylchlorids nach den Gleichungen:



oder



wobei Salze entstehen, welche als Abkömmlinge der im freien Zustande bisher nicht erhaltenen Chlorchromsäure:



die Zwischenstufe zwischen dem Chromylchlorid und den chromsauren Salzen darstellen[1]).

Ferner entspricht der obigen Auffassung die grosse Tendenz des Chromylchlorids, auf geeignete Substanzen zugleich oxydierend und chlorierend zu wirken, wobei die Gleichzeitigkeit dieser Wirkung dazu beitragen mag, dass die Reaktion bei vielen Körpern, wie beim Schwefel[2]), Phosphor[3]), Ammoniak[4]), Schwefelwasserstoff[5]), Phosphortrichlorid[6]),

---

[1]) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. **106**, 240; Praetorius, Ann. d. Chem. u. Pharm. **201**, 1 u. ff., sowie Löwenthal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 355 bis 368.

[2]) Vgl. Thomson, Philos. Transactions 1827, 192.

[3]) Dumas, Ann. chim. phys. [2] **31**, 435 [1826]. Thomson behauptet demgegenüber, dass Chromylchlorid auf Phosphor keine Einwirkung ausübe und brennenden Phosphor sogar zum Verlöschen bringe (vgl. Philos. Transact l. c. 193). Indessen finden nach Versuchen des Verfassers im letzteren Falle die heftigsten Detonationen statt.

[4]) Siehe später p. 253.

[5]) Kemp, Journ. f. prakt. Chem. **3**, 46 u. 53 [1834], sowie Vogel, Centralblatt 1863, 299.

[6]) Michaëlis, Jahresber. f. Chem. 1871, 248, sowie Journ. f. prakt. Chem. **4**, 451.

Schwefelchlorür [1]) und vielen organischen Substanzen [2]) unter Verpuffung bezw. lebhafter Feuererscheinung verläuft.

Die vorhin erwähnten chlorchromsauren Salze entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Salzen der Chlorsulfonsäure und sollen nach Heintze[3]) und Löwenthal[4]) gestatten, das in ihnen noch enthaltene Chloratom durch die Amidogruppe zu ersetzen, wenn sie in ätherischer Suspension der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas unterworfen werden.

Auf diesem Wege will Heintze aus dem chlorchromsauren Kalium das amidochromsaure Kalium und Löwenthal in entsprechender Weise das Amidochromat des Ammoniums und Lithiums erhalten haben. Wie es scheint, müssen jedoch die Amidochromate vorläufig noch als hypothetische Substanzen angesehen werden, da sowohl Wyrouboff[5]), wie auch Werner und Klein[6]) angeben, dass unter den Bedingungen von Heintze wesentlich nur Bichromate gebildet werden.

Versuche, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chromylchlorid das dem Sulfamid[7]) entsprechende Chromsäurediamin zu erhalten, sind ebenfalls von Heintze[8]) angestellt worden.

Lässt man Ammoniak in Gasform auf unverdünntes Chromylchlorid wirken, so verläuft die Reaktion unter heftigen Verbrennungserscheinungen. Thomson[9]), der dies zuerst beobachtet hat, erwähnt als Produkte der Reaktion Salmiak und Chromchlorid. Liebig[10]), der die Reaktion bald darauf ebenfalls studiert hat, glaubte jedoch dabei metallisches Chrom erhalten zu haben.

Dieser Angabe trat später Schrötter[11]) entgegen, indem er die Ansicht aussprach, es möchte ebenso, wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chromchlorid, Stickstoffchrom bei jenem Prozess ent-

---

[1]) Kemp, Journ. f. prakt. Chem. **3**, 46 u. 53 [1834].
[2]) Thomson, Phil. Transactions 1827, 192 u. 193.
[3]) Heintze, Journ. f. prakt. Chem. **4**, 212 u. ff.
[4]) Löwenthal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **6**, 361 u. ff.
[5]) Wyrouboff, Bull. soc. chim. de Paris [3] **11**, 845 bis 853.
[6]) Werner u. Klein, Zeitschr. f. anorg Chem. **9**, 291.
[7]) Regnault, Journ. f. prakt. Chem. **18**, 98 [1839], sowie Traube, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **25**, 2472 u. **26**, 607.
[8]) Heintze, Journ. f. prakt. Chem. **4**, 218 u. ff.
[9]) Thomson, Philos. Transactions 1827, 194.
[10]) Liebig, Poggend. Ann. **21** [1831], 359.
[11]) Schrötter, Ann. d. Chem. u. Pharm. **37** [1841], 148 u. ff. Vgl. ferner Ufer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **112**, 287.

stehen. Rideal[1]) hat aber neuerdings gezeigt, dass auch diese Ansicht falsch ist und dass unter den von Liebig eingehaltenen Bedingungen neben Salmiak und freiem Stickstoff sogenanntes braunes Chromoxyd (Cr_2O_3, CrO_3) entsteht:

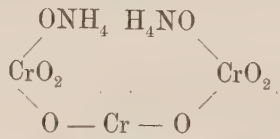
$$3CrO_2Cl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + N_2 + CrO_3 . Cr_2O_3.$$

Heintze[2]) verfuhr bei seinen Versuchen anfänglich so, dass er das Ammoniak in trockenem Zustande mit ungefähr 4 Vol. Luft verdünnt zur Anwendung brachte und das Chromylchlorid beim Einleiten des Ammoniaks mit Eis kühlte. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln gelang es ihm aber nicht, die Entzündung des Reaktionsgemisches zu verhindern, und statt des gewünschten Chromsäurediamins erhielt er nur Chromoxyd.

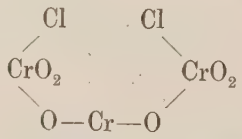
Keinen besseren Erfolg hatte ein Versuch, bei welchem er Eisessig als Verdünnungsmittel des Chromylchlorids anwandte; denn obwohl es ihm auf diese Weise gelang, der Reaktion ihren heftigen Charakter zu nehmen, verlief der Prozess doch wieder unter Reduktion des Chromylchlorids:

$$2CrO_2Cl_2 + 6CH_3 . COOH + 6NH_3 = (CH_3 . COO)_6Cr_2 + 4NH_4Cl + 4H_2O + N_2.$$

Schliesslich setzte ihn Anwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel des Chromylchlorids in den Stand, die Reduktion des letzteren zu vermeiden und zu einem stickstoffhaltigen Chromsäurederivat zu kommen. Die nähere Untersuchung ergab aber, dass auch in diesem Falle die Darstellung des Chromsäurediamins missglückt war, und dass sich statt dessen ein Körper von viel komplizierterer Zusammensetzung gebildet hatte, den Heintze als ein Ammoniaksalz von der Form:



betrachtet und auf das bereits mehrfach erwähnte Trichromylchlorid von der Form:



[1]) Rideal, Journ. chem. soc. [1886] **49**, 367, sowie Jahresber. f. Chem. 1886, 429 u. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **19**, 387 c.

[2]) Heintze, l. c. 218 u. ff.

zurückführt, welches Ivor[1]) später auch durch Destillation von Chromylchlorid mit Jod erhalten hat:

$$3CrO_2Cl_2 + 4J = Cr_3O_6Cl_2 + 4JCl.$$

Weitere Versuche, das Chromsäurediamin zu erhalten, scheinen nicht gemacht worden zu sein. Vielleicht ist aber hier der Platz einer Untersuchung von Sell[2]) zu gedenken, bei welcher Chromylchlorid in Reaktion mit Harnstoff gebracht wurde.

Wie zu erwarten, besteht der Prozess auch hier im wesentlichen aus einem Reduktionsvorgang, bei welchem offenbar ein Teil des Harnstoffs verbrannt wird. Indessen ist in diesem Falle die Reduktion zugleich mit der Ausbildung einer komplizierten Metallammoniumbase verbunden, sofern — neben einem zweiten noch nicht näher untersuchten Salz — ein Bichromat von der Formel $(Cr_2O_7)_3\{\overset{VI}{Cr_2}[CON_2H_4]_{12} + 3H_2O$ gebildet wird.

Es gelang Sell, ausgehend von diesem Salz, sowohl die demselben zu Grunde liegende Base, wie auch eine ganze Reihe anderer Salze zu erhalten, welche alle den Komplex $\overset{VI}{Cr_2}[CON_2H_4]_{12}$ enthalten und in ihrer Zusammensetzung eine bemerkenswerte Analogie mit den Luteokobaltsalzen von Frémy zeigen. Indessen würde das Eingehen auf diese Verhältnisse über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, und es sei daher bezüglich aller Einzelheiten auf die Originalarbeit von Sell verwiesen.

Die Untersuchung Sells leitet uns hinüber zu den Versuchen, welche über die Einwirkung des Chromylchlorids auf organische Substanzen angestellt worden sind.

Die ersten Beobachtungen auf diesem Gebiet hat Thomson[3]) gemacht. Derselbe betont die grosse Reaktionsfähigkeit, welche das Chromylchlorid organischen Substanzen gegenüber im allgemeinen besitzt und erwähnt insbesondere, dass es Terpentin und Alkohol entflamme, heftig, aber ohne Entzündung auf Olivenöl, Holzgeist (pyroxylic spirit) und Erdöl (naphta) einwirke, Kampfer unter Aufhebung seines charakteristischen Geruches in eine braune Masse verwandle, dagegen anscheinend ohne Einwirkung auf Indigo und Tierkohle sei.

Die ausserordentlich heftige, explosionsartig verlaufende Wirkung

---

[1]) Ivor, Chem. News **28**, 138. Ref. Jahresber. f. Chem. 1873, 269.

[2]) Sell, Proceedings of the Royal Soc. of London **33**, 267 u. ff.

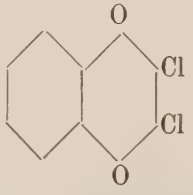
[3]) Thomson, Philosophical Transactions 1827, 192 u. ff.

des Chromylchlorids auf Alkohol musste 10 Jahre später Walter[1]) an seinem eigenen Leibe erfahren, indem er bei einem bezüglichen Versuch durch den entzündeten und herumgeschleuderten Alkohol schwer verbrannt wurde. Seitdem hat während eines Zeitraumes von mehr als 30 Jahren kein Chemiker mehr die Einwirkung von Chromylchlorid auf organische Substanzen untersucht und erst im Jahre 1869 sehen wir Carstanjen[2]) das Studium desselben nach dieser Seite wieder aufnehmen.

Carstanjen begann seine Untersuchungen mit dem Versuch, mit Hilfe des Chromylchlorids eine direkte, ohne Zerstörung des Kerns verlaufende Oxydation des Benzols zu bewirken, indem er sich dabei von der Annahme leiten liess, dass eine gleichzeitig oxydierende und chlorierende Wirkung, wie sie ihm beim Chromylchlorid wahrscheinlich dünkte, den Eintritt des Sauerstoffs in das Benzolmolekül erleichtern würde[3]).

Da einige Vorversuche ergeben hatten, dass das Chromsäurechlorid für sich zu heftig und unter Bildung harzartiger Produkte auf das Benzol einwirkt, so wandte er in der Folge Eisessig als Verdünnungsmittel an, von dem er konstatiert zu haben glaubte, dass er weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei seinem Siedepunkt von Chromylchlorid angegriffen wird[4]). Er erzielte damit eine nahezu quantitative Ausbeute an Trichlorbenzochinon, das angeblich nur dann von etwas Tetrachlorchinon und einem als Chloradditionsprodukt angesprochenen Oel verunreinigt war, wenn das Chromylchlorid freies Chlor enthielt[5]).

Ganz ähnlich wie beim Benzol verlief die Einwirkung des Chromylchlorids auf Naphtalin[6]), aus welchem Carstanjen neben öligen und harzigen Materien, die er für ein Gemisch gechlorter Naphtaline hält, das Bichlornaphtochinon von der Form:



[1]) Walter, Ann. chim. phys. [2] **66**, 389 [1837].
[2]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **107**, 331.
[3]) Carstanjen, l. c.
[4]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, **2**, 55.
[5]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **107**, 333.
[6]) Auch hier und in den folgenden Fällen kam das Chromylchlorid stets mit Eisessig verdünnt zur Anwendung; desgleichen waren die der Einwirkung

erhielt[1]). Als er dagegen unter den nämlichen Bedingungen Chromylchlorid auf Anthracen einwirken liess, erhielt er neben gechlorten Anthrachinonen auch Anthrachinon selbst[2]).

Um dieses Ergebnis mit seiner Auffassung über die Wirkungsweise des Chromylchlorids in Einklang bringen zu können, stellte Carstanjen die Hypothese auf, dass das Chromylchlorid seine chlorierende und oxydierende Wirkung nicht als Ganzes ausübt, sondern primär in Cl_2 und CrO_2 zerfällt, welche dann je nach den besonderen Umständen entweder gleichzeitig reagieren, oder so, dass zuerst das Chlor zur Wirkung kommt und darauf das Bioxyd.

Ersteres nimmt er beim Benzol und Naphtalin an, deren Umwandlung durch Chromylchlorid er durch die Gleichungen:

$$4\,CrO_2Cl_2 + C_6H_6 = C_6HCl_3O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 5\,HCl$$

resp.

$$4\,CrO_2Cl_2 + C_{10}H_8 = C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2\,Cr_2O_3 + 4\,HCl + 2\,Cl$$

wiedergibt. Beim Anthracen setzt er dagegen infolge der hier anfänglich minder intensiven Wärmeentwickelung zunächst nur eine Chlorierung zu Di- und Tetrachloranthracen voraus, worauf dann das Bioxyd CrO_2 die Oxydation dieser Körper zu Anthrachinon resp. Dichloranthrachinon unter Elimination von Chlor bewirken soll[3]).

Gänzlich unerwartet verlief die Einwirkung von Chromylchlorid bei einigen von Carstanjen geprüften Homologen des Benzols.

Carstanjen hatte hier vorausgesetzt, dass entweder gechlorte Säuren oder gechlorte Chinone entstehen würden, je nachdem die chlorierende und oxydierende Wirkung des Chromylchlorids sich auf Kern und Seitenketten verteilen, oder ausschliesslich den Kern treffen würde, und fand nun zu seinem Erstaunen, dass statt dessen aus Toluol Benzoësäure, aus Xylol p-Toluylsäure und aus Mesitylen Mesitylensäure gebildet wurde[4]).

Dieser Verlauf schien darauf hinzudeuten, dass das Chromylchlorid auf die Homologen das Benzols ausschliesslich oxydierend wirkt. Indessen vermochte Carstanjen doch Anhaltspunkte zu finden, welche

---

des Chromylchlorids ausgesetzten Substanzen in der Regel in Eisessig gelöst oder suspendiert.

[1]) Vgl. Journ. f. prakt. Chem., neue Folge, 2, 56 u. ff.

[2]) Ebenda, 60 u. ff.

[3]) Ebenda, 64 u. ff.

[4]) Ebenda, 67 bis 79.

ihm ermöglichten, an seiner Vorstellung einer gleichzeitig oxydierenden und chlorierenden Wirkung des Chromylchlorids festzuhalten.

Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Toluol hatte er nämlich konstatieren können, dass, wenn nach vollendeter Reaktion die überschüssigen Mengen Toluol und Eisessig von den Reaktionsprodukten abdestilliert und der Rückstand mit Aether ausgezogen wurde, beim Verdunsten des letzteren Krystalle zurückblieben, welche sich durch ihren bei 40° liegenden Schmelzpunkt und ihren beim Kochen mit Wasser erfolgenden glatten Uebergang in Benzoësäure als das Anhydrid dieser Säure charakterisierten. Nicht so bestimmt, aber doch andeutungsweise, gab sich das Auftreten der entsprechenden Säureanhydride auch beim Xylol und Mesitylen zu erkennen. Carstanjen gelangte daher zu der Ansicht, dass die Anhydride wesentliche Zwischenprodukte der Säurebildung seien und deutete unter dieser Voraussetzung den ganzen Vorgang so, dass entsprechend der typischen Gleichung:

$$C_6H_5CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5 . COCl + 3HCl + Cr_2O_3,$$

primär eine Umwandlung der Benzolhomologen in Säurechloride erfolge, worauf der vorhandene Eisessig den Uebergang der Säurechloride in die entsprechenden Säureanhydride vermittele, die dann ihrerseits bei der Behandlung der Reaktionsprodukte mit Wasser die Säuren ergäben:

$$C_6H_5 . COCl + CH_3 . COOH = HCl + C_6H_5 . CO . O . CO . CH_3 \quad \text{I.}$$

$$2\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ CH_3 . CO \end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . CO \end{matrix}\!\!>O \quad \text{II.}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O = 2C_6H_5COOH \quad \text{III.}$$

Einfacher wie hier gestaltete sich die Deutung der Einwirkung des Chromylchlorids beim Phenol[1]), indem die eisessigsaure Lösung dieser Substanz neben allerdings bedeutenden Mengen eines amorphen Produktes, das Carstanjen nicht näher charakterisieren konnte, Tri- und Tetrachlorchinon lieferte.

Auch die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrobenzol[2]), bei welcher er ein gechlortes Nitrochinon erwartete, entsprach wenigstens insoweit seiner Vorstellung von der allgemeinen Wirkungsweise des Chromylchlorids, als die dabei auftretenden Substanzen, nämlich eine

[1]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 82.
[2]) Carstanjen, ebenda, 83 bis 85.

Säure, die er für Trichlornitrobenzoësäure hält, und eine sehr flüchtige, die Augen stark reizende Substanz von unermitteltem Charakter, zweifellos Chlor enthielten. Dagegen gab Diphenyl[1]) als einzig fassbares Produkt Benzoësäure, und Carstanjen hat auch nicht versucht, eine Erklärung des Prozesses in diesem Falle zu geben.

Den angeführten Untersuchungen hat Carstanjen noch eine solche über die Einwirkung des Chromylchlorids auf eine essigsaure Lösung von Anilin[2]) angeschlossen, wobei er neben der Bildung von Farbstoffen eine gelbe, in Nadeln krystallisierende Substanz beobachtete, welche sich aus dem Destillate des mit Wasserdampf behandelten Reaktionsproduktes abgeschieden hatte.

Eigenschaften und Bildungsweise dieser Substanz machen es wahrscheinlich, dass in derselben ein Chinon vorlag, vielleicht sogar das typische Chinon selbst. Da jedoch Carstanjen verabsäumt hatte, das Produkt rechtzeitig zu isolieren, und dasselbe nach einiger Zeit in dem Wasserdampfdestillate nicht mehr nachweisbar war, so liess sich eine Identifizierung desselben nicht durchführen.

Später ist Carstanjen weder auf diesen, noch auf seine anderen Versuche zurückgekommen, obwohl er eine Fortsetzung derselben wiederholt in Aussicht gestellt hatte und beispielsweise von der Ausdehnung derselben auf Benzolkohlenwasserstoffe mit mehrgliedrigen Seitenketten die Gewinnung zum Teil neuer, fettaromatischer Säuren erwartete[3]). Dagegen hat Etard[4]) 7 Jahre später die Einwirkung des Chromylchlorids auf organische Substanzen von neuem zu untersuchen begonnen und durch zweckmässige Auswahl der Versuchsbedingungen nicht nur Thatsachen gefunden, welche ganz neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Einwirkung des Chromylchlorids ergaben, sondern im Zusammenhange hiemit auch eine interessante Methode zur Darstellung von Aldehyden (und Ketonen) ausgebildet, welche als Etardsche Reaktion eine gewisse Bedeutung erlangt hat.

Etards erste Untersuchungen entbehren einer systematischen Ordnung. In buntem Wechsel lässt er Chromylchlorid auf Toluol,

---

[1]) Carstanjen, ebenda, 79 bis 82.

[2]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 85 u. ff.

[3]) Carstanjen, ebenda, 79.

[4]) Etard, Compt. rend. [1877, I] **84**, 127; Bull. soc. chim. [1877, I], 249; Compt. rend. [1877, I] **84**, 391 bis 393; ebenda, 614 u. ff., sowie 951 u. ff.; Bull. soc. chim. [1877, II], 275; Compt. rend. [1878, II] **87**, 989; Compt. rend. [1880, I] **90**, 534; Ann. chim. phys. [5] **22**, 218 bis 286 [1881]; Compt. rend. [1883, II] **97**, 909 u. Compt. rend. [1893] **116**, 434 bis 436.

Petroleumhexan, Eisessig, Benzol, Nitrobenzol, Phenol, Essigäther, Chloroform, Nitrotoluol, p-Bibrombenzol und Anthracen einwirken und erhält unter diesen Umständen natürlich sehr verschiedenartige Ergebnisse, die nur zum Teil in Zusammenhang zu bringen sind. Trotzdem erwecken dieselben gleich anfänglich ein gewisses Interesse.

Aus Toluol erhält er ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzylchlorid [1]).

Hexan liefert ihm ein gechlortes Keton von der empirischen Formel $C_6H_{11}OCl$ [2]).

Sein Versuch mit Eisessig lässt erkennen, dass diese Substanz gegen Chromylchlorid keineswegs so unempfindlich ist, wie Carstanjen angegeben hatte, sondern schon bei 100° unter Chlorentwickelung mit Chromylchlorid reagiert [3]).

Benzol gibt Chinon und Chinhydron [4]).

Nitrobenzol und Nitrotoluol sollen Nitrochinone liefern [5]).

Phenol wird angeblich in Hydrochinonäther verwandelt [6]).

Essigester erleidet eine Spaltung in seine Komponenten unter gleichzeitiger Oxydation des Alkohols zu Aldehyd [7]).

Chloroform gab Carbonylchlorid [8]) — p-Bibrombenzol Chloranilsäure [9]) — Naphtalin und Anthracen nicht näher charakterisierte Chinone [10]).

Diese regellose Anhäufung von Thatsachen macht erst in den späteren Arbeiten Etards einer systematischen Behandlung Platz.

An die Versuche mit Petroleumhexan schliesst er jetzt solche mit Isopentan, Heptan und Isoamylchlorid [11]).

Den Versuch mit Toluol dehnt er auf zahlreiche andere Homologe des Benzols, sowie auf Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe aus [12]).

---

[1]) Compt. rend. [1877, I] **84**, 127 u. Bull. soc. chim. [1877, I], 249.
[2]) Compt. rend. [1877, I] **84**, 127 u. Bull. soc. chim. [1877, I), 249.
[3]) Compt. rend. [1877, I], 127 u. 616.
[4]) Compt. rend. [1877, I], 391.
[5]) Compt. rend. [1877, I], 392 u. 614.
[6]) Compt. rend. [1877, I], 392.
[7]) Compt. rend. [1877, I], 393.
[8]) Compt. rend. [1877, I], 393.
[9]) Compt. rend. [1877, I], 616.
[10]) Compt. rend. [1877, I], 617.
[11]) Compt. rend. [1877, I], 951 u. Ann. chim. phys. [5] **22**, 282 bis 283.
[12]) Compt. rend. [1880, I], 534 u. ff. Ann. chim. phys. [5] **22**, 223 bis 265 u. 281 bis 282. Compt. rend. [1883, II], 909, sowie Compt. rend. [1893] **116**, 434 bis 436.

Benzol behandelt er im Zusammenhange mit denjenigen Substanzen, bei welchen Chinonbildung eintritt, oder doch von ihm angenommen worden war, wie beim Nitrobenzol und Nitrotoluol [1]).

Der Einwirkung des Chromylchlorids auf Essigsäure reiht er diejenige auf andere Säuren an [2]).

Seine Untersuchungen über Phenol ergänzt er durch solche über Phenetol und die Kresole [3]).

Die wichtigsten der hiebei erhaltenen Resultate sind diejenigen mit den Homologen des Benzols.

Für letztere hatte Carstanjen, bei Anwendung von Eisessig als Verdünnungsmittel, die Bildung von Säuren als Endergebnis der Einwirkung von Chromylchlorid nachgewiesen. Etard dagegen, der Eisessig der oben angegebenen Gründe wegen vermied und die Heftigkeit der Reaktion anfänglich [4]) durch überschüssig angewandten Kohlenwasserstoff, später [5]) durch Verdünnung der reagierenden Substanzen mit Schwefelkohlenstoff milderte [6]), erhielt hiebei Aldehyde, bezw. Aldehyde und Ketone, und daneben mehr oder minder grosse Mengen von chlorhaltigen Produkten.

Da Etard, ebenso wie Carstanjen, aus dem allgemeinen Charakter des Chromylchlorids den Schluss gezogen hatte, dass dasselbe gleichzeitig chlorierend und oxydierend wirken könne [7]) und speziell bei der Einwirkung auf organische Körper einen Zerfall desselben nach der Gleichung:

$$4\,CrO_2Cl_2 = 2\,CrO_3 + Cr_2Cl_6 + O_2 + Cl_2$$

annahm [8]), so hegte er zu Beginn seiner Untersuchungen die Ansicht, die Bildung der Aldehydgruppe erfolge unter dem Einfluss des Chromyl-

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 268 bis 280.

[2]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 284 bis 285.

[3]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 283 bis 284 u. Compt. rend. [1883, II], 909.

[4]) Vgl. Compt. rend. [1877, I] **84**, 127.

[5]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 224.

[6]) Schwefelkohlenstoff wird zwar schon in der Kälte langsam von Chromylchlorid angegriffen, doch darf man sich desselben nach Etard immer dann bedienen, wenn derselbe weniger leicht angegriffen wird, wie die der Einwirkung von Chromylchlorid zu unterwerfende Substanz, was in der Regel der Fall ist. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr wird Schwefelkohlenstoff durch Chromylchlorid rasch zersetzt, indem ausser Chlorkohlenoxyd und Schwefelchlorür, Sauerstoffverbindungen des Schwefels und wahrscheinlich auch Kohlenstoffoxysulfid gebildet werden. Vgl. Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 224 u. 225.

[7]) Vgl. Compt. rend. [1877, I] **84**, 127.

[8]) Compt. rend. [1877, I] **84**, 391.

chlorids in der Art, dass beispielsweise aus Toluol zuerst Benzylchlorid entstehe, worauf dann dieses in zweiter Phase nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2Cl + O = C_6H_5 . CHO + HCl$$

zum Aldehyd oxydiert werde [1]).

Diese Ansicht schien dadurch gestützt zu werden, dass bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Toluol neben Benzaldehyd stets auch Benzylchlorid auftrat. Sie erfuhr jedoch eine Modifikation, als Etard bei einem Versuch mit Cymol [2]), bei welchem er Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von 10 CS_2 auf 1 Cymol als Verdünnungsmittel angewandt hatte, die Abscheidung eines braunen krystallinischen Niederschlages beobachtete und im Anschluss hieran die Bildung eines solchen Niederschlages auch beim Toluol feststellte.

Der betreffende Niederschlag, den er bei seinen ersten, ohne Schwefelkohlenstoff durchgeführten Versuchen mit Toluol in der schmierigen Masse (masse boueuse), die hiebei als Reaktionsprodukt entstanden war [3]), übersehen hatte, zersetzte sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung in Benzaldehyd, Chromsäure und Chromchlorid und ergab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein aus 2 Mol. Chromylchlorid und 1 Mol. Toluol entstandenes Produkt stimmten [4]).

Damit war nun nicht mehr in Einklang zu bringen, dass Benzylchlorid die Vorstufe der Aldehydbildung sei, vielmehr erschien jetzt der erwähnte Niederschlag als erstes Produkt der Reaktion. Aber

[1]) Compt. rend. [1877, I] **84**, 616.

[2]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 258.

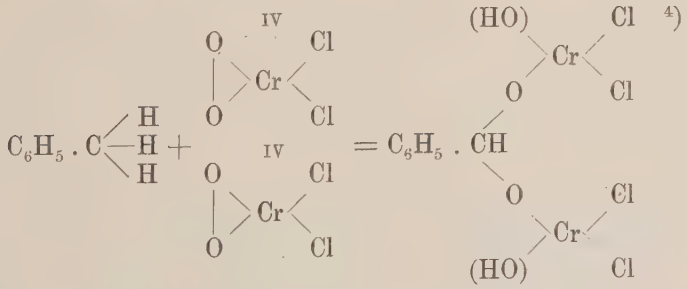
[3]) Etard war damals so vorgegangen, dass er 200 g Toluol unter Kühlung vorsichtig mit 50 g Chromylchlorid versetzt hatte und nach 10stündigem Stehen der erhaltenen schmierigen Masse Wasser hinzugefügt hatte. Aus dem hiebei neben einer wässerigen Lösung von Chromverbindungen erhaltenen Gemisch von überschüssigem Toluol, Benzaldehyd und Benzylchlorid hatte er dann die beiden letzteren durch Fraktionieren abgeschieden und darauf den Benzaldehyd vom Benzylchlorid mittels Natriumbisulfit getrennt. (Compt. rend. 1877, I, **84**, 127.)

[4]) Um den Niederschlag in reinem und trockenem Zustande zu erhalten, verfährt man nach Etard so, dass man denselben nach dem Abfiltrieren sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff auswäscht und darauf so rasch als möglich in einen Kolben überführt, der unter gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade mittels einer Pumpe bis zur vollständigen Entfernung des Schwefelkohlenstoffs ausgesaugt wird. Auf diese Weise erhält man den Niederschlag als ein hell schokoladenfarbenes, sehr hygroskopisches Pulver, welches schon an feuchter Luft die oben angegebene Zersetzung in Benzaldehyd, Chromsäure und Chromchlorid erfährt. Trotz dieser Empfindlichkeit ist es aber nach Etard möglich, das Produkt mit hinreichender Genauigkeit zu analysieren. Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 225 u. 226.

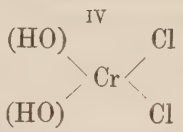
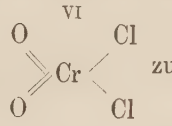
auch dadurch, dass Etard direkt das Benzylchlorid der Einwirkung des Chromylchlorids unter den beim Toluol eingehaltenen Bedingungen unterwarf, vermochte er seine frühere Ansicht zu widerlegen.

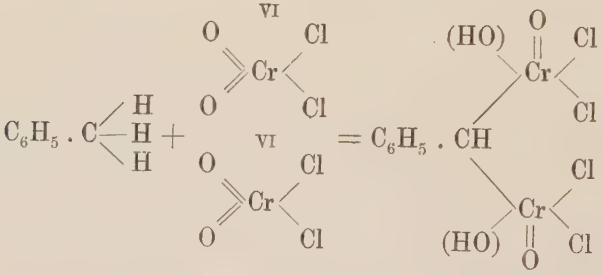
Während nämlich beim Toluol die Abscheidung des chromhaltigen Niederschlages schon nach kurzer Zeit und unter jedesmaliger rascher Entfärbung der portionsweise zugesetzten Chromylchloridlösung erfolgte, reagierte Benzylchlorid so langsam, dass die vollständige Abscheidung eines auch hier entstehenden chromhaltigen Niederschlages erst nach einigen Tagen beendet war[1]). Ferner besass dieser Niederschlag, dessen Bildung Etard nur durch Erwärmen und Herabminderung des Verdünnungsverhältnisses für Benzylchlorid und Chromylchlorid beschleunigen konnte, die Zusammensetzung eines aus 1 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. Chromylchlorid gebildeten Produktes mit gänzlich anderen Prozentzahlen wie der aus Toluol[2]). Wenngleich daher dieses Produkt mit Wasser ebenfalls unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt wurde, so war doch sicher erwiesen, dass es eine selbständige Verbindung darstellt, welche mit dem bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Toluol entstehenden Niederschlag nichts zu thun hat. Etard fasste daher diesen nunmehr als unmittelbares Produkt der Einwirkung von Chromylchlorid auf Toluol auf und führte die Bildung des Benzylchlorids auf eine Chlorierung des Toluols durch das im Chromylchlorid gewöhnlich enthaltene freie Chlor zurück[3]).

Was die Konstitution des durch die Einwirkung von Chromylchlorid auf Toluol entstehenden Niederschlages anbetrifft, so betrachtet Etard denselben als ein Additionsprodukt, welches sich im Sinne der folgenden Gleichung bildet:



[1]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 236.
[2]) Vgl. Ann. chim. phys. l. c. 237.
[3]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 227 u. 238.
[4]) Ann. chim. phys. l. c. 231.

Hienach erscheint dasselbe als ein Benzylidenäther, der sich von 2 Mol. der hypothetischen Verbindung:  ableitet. Gibt man indessen der Anschauung Ausdruck, dass dem Chromylchlorid die Konstitution  zukommt, so liegt es näher die Reaktion zwischen Chromylchlorid und Toluol durch die Gleichung:

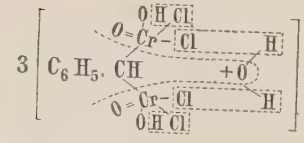


darzustellen, und es erscheint dann das Additionsprodukt als eine metallorganische Verbindung, deren Unbeständigkeit gegen Wasser nicht nur durch den in ihr enthaltenen Rest des Chromylchlorids bedingt ist, sondern sehr wahrscheinlich auch durch die Verknüpfung von Kohlenstoff und Chrom.

Die Zersetzung des Additionsproduktes durch Wasser entpricht der empirischen Gleichung:

$$3[C_6H_5 . CH_3 . 2CrO_2Cl_2] + 3H_2O = 3C_6H_5 . CHO + 2Cr_2Cl_6 + 2CrO_3 + 6H_2O\,^{1})$$

und kann rationell wie folgt aufgefasst werden:



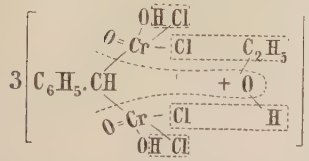
$$= 3[C_6H_5 . CHO + 2CrO_2 + 4HCl] =$$

$$3C_6H_5 . CHO + 2Cr_2Cl_6 + 2CrO_3 + 6H_2O\,^{2})$$

[1]) Compt. rend. [1883, II], **97**, 909.

[2]) Ann. chim. phys. l. c. 233.

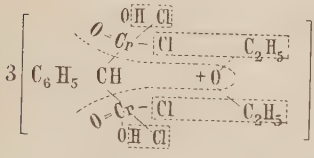
Entsprechend verläuft die Zersetzung durch Alkohol[1]), nur dass hier wie die Gleichung:



$$= 3[C_6H_5 . CHO + C_2H_5Cl + 2CrO_2 + 3HCl] \text{ etc.}$$

andeutet, neben Benzaldehyd und den übrigen Zersetzungsprodukten noch Aethylchlorid gebildet wird[2]).

Aber auch mit Aether findet ein entsprechender Zerfall statt[3]):



$$= 3[C_6H_5 . CHO + 2C_2H_5Cl + 2CrO_2 + 2HCl] \text{ etc.}$$

und so gross ist die Tendenz des Additionsproduktes, sich im Sinne der Benzaldehydbildung zu zersetzen, dass auch beim Aether, trotz der sonstigen Indifferenz desselben, diese Zersetzung momentan und stürmisch verläuft, wie beim Wasser[4]).

Als weitaus stabiler beschreibt Etard das Additionsprodukt gegen die Wirkung der Wärme. Um durch letztere eine Zersetzung zu erzielen, muss man nach seinen Angaben das Additionsprodukt bis auf ca. 240° erhitzen[5]). Bei dieser Temperatur erfolgt die Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure und ergibt ein Produkt, das um die Bestandteile von 2 Mol. Salzsäure ärmer ist, als die ursprüngliche Substanz. Trägt man dasselbe in Wasser ein, so zerfällt es in lebhafter Reaktion unter Bildung von Benzaldehyd, Chromsäure, Chromchlorid und Chromhydroxyd[6]); lässt man Aether darauf einwirken, so entstehen ausser dem Benzaldehyd und Chromverbindungen auch noch Aethylchlorid[7]).

---

[1]) Vgl. Ann. chim. phys. l. c. 226.

[2]) Als Oxydationsprodukt des Alkohols tritt ausserdem noch Aldehyd auf.

[3]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 228.

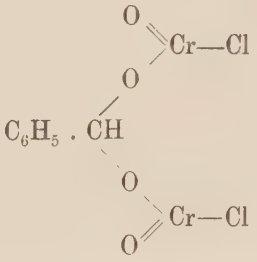
[4]) Ann. chim. phys. l. c. 229.

[5]) Dass unter Umständen die Zersetzung aus unbekannten Gründen auch schon bei Wasserbadtemperatur eintritt und sehr heftig werden kann, hat Bornemann beobachtet. Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1465.

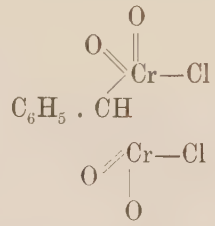
[6]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 233.

[7]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 230.

Dieses Verhalten beweist, dass die Konstitution der Substanz im wesentlichen noch dieselbe sein muss, wie die des Ausgangsproduktes, und Etard hat ihr daher die Formel:



zuerteilt[1]). Wie oben beim Additionsprodukt wird man aber die Zusammensetzung besser durch die Formel:



ausdrücken und entsprechend ist dann auch die ohne weiteres klare Zersetzung des Produktes mit Alkohol und Aether zu formulieren.

Geht man beim Erhitzen des Additionsproduktes noch über die Temperatur hinaus, welche das oben besprochene Spaltungsprodukt entstehen lässt, so findet unter abermaliger Salzsäureentwickelung eine totale Zersetzung statt, und es destillieren dickflüssige organische Chlorprodukte ohne bestimmten Siedepunkt, während als Rückstand Kohle und pulverförmiges Chromoxyd hinterbleiben, die zusammen eine Art Pyrophor darstellen[2]).

Der Verlauf der Einwirkung des Chromylchlorids auf Toluol, wie er im vorstehenden anschliessend an Etards Untersuchung dargelegt wurde, bleibt selbstverständlich nur dann gewahrt, wenn das zur Mässigung der Reaktion angewandte Verdünnungsmittel nicht nur gegen Chromylchlorid, sondern auch gegen das primär entstehende Additionsprodukt eine genügende Indifferenz besitzt. Ausprobiert ist in dieser Beziehung der Schwefelkohlenstoff, der zwar, wie oben erwähnt wurde, gegen Chromylchlorid nicht ganz unempfindlich ist, nach

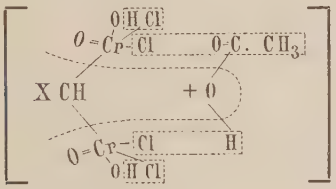
[1]) Ann. chim. phys. l. c. 232.

[2]) Ann. chim. phys. l. c. 230.

Etard aber bei allen Substanzen angewendet werden darf, die leichter angegriffen werden, wie er selbst, was fast immer der Fall ist. Ein weiteres vorzügliches Verdünnungsmittel ist das Chloroform, welches nach Etard erst bei erhöhter Temperatur im geschlossenen Rohr mit Chromylchlorid reagiert und dann Chlorkohlenoxyd, Salzsäure und basische Chromchloride liefert[1]). Verwickelt gestaltet sich dagegen der Verlauf des Prozesses bei Anwendung von Eisessig, und die von Carstanjen beim Toluol und den übrigen Benzolhomologen erhaltenen Resultate weichen zweifellos deswegen so weit von denjenigen Etards ab, weil Carstanjen sich dieses Mittels bediente.

Sucht man sich auf Grund der Ergebnisse Etards eine Vorstellung zu bilden, in welcher Weise die Versuche Carstanjens verlaufen sind, so wird man kaum in Zweifel sein können, dass auch in diesem Falle die Reaktion mit der Bildung der von Etard entdeckten Additionsprodukte begann, hier aber, ohne dass es zur Ausscheidung der Additionsprodukte kam, sofort weiter vorschritt, weil die letzteren gleich im Entstehungszustande durch den als Verdünnungsmittel benutzten Eisessig wieder zersetzt werden[2]).

Aus Analogiegründen darf man schliessen, dass diese Zersetzung, ähnlich wie diejenige mit Wasser und Aether, nach der Gleichung:



$$= X.CHO + 2CrO_2 + 3HCl +$$

$$CH_3.C\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} \text{ etc.}$$

erfolgt. Da sich aber der Aldehyd inmitten eines Lösungsmittels bildet, welches zusammen mit der durch den Zerfall des Chrombioxydes entstehenden Chromsäure ein äusserst kräftiges Oxydationsgemisch gibt, so muss er raschestens der Oxydation zur entsprechenden Säure verfallen, besonders wenn die Reaktionsflüssigkeit nicht gekühlt wird, wie es bei den Versuchen Carstanjens der Fall war.

Mit der Bildung der Säure sollte nun die Reaktion normalerweise ihren Abschluss erreicht haben. Die von Carstanjen erhaltenen

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 224.

[2]) Uebergiesst man das Additionsprodukt aus Toluol und Chromylchlorid mit Eisessig, so findet unter heftiger, von starker Wärmeentwickelung begleiteter Reaktion Lösung statt, ein Beweis, dass das Additionsprodukt neben Eisessig nicht bestehen kann.

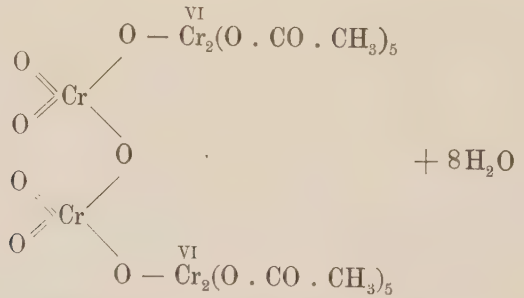
Ergebnisse lassen jedoch vermuten, dass wenigstens in gewissen Fällen, z. B. beim Toluol und weniger sicher auch beim Xylol und Mesitylen, das bei der Zersetzung des Additionsproduktes entstehende Acetylchlorid eine weitere Komplikation dadurch herbeiführt, dass es die gebildete Säure nach den Gleichungen:

$$X \cdot COOH + CH_3 \cdot COCl = \begin{matrix} X \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\!\!>O + HCl$$

und

$$2\begin{matrix} X \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix} X \cdot CO \\ X \cdot CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\!\!>O$$

in ihr Anhydrid überführt. Auf diese Weise würden Carstanjens Ergebnisse eine mit den Resultaten Etards vereinbarte Erklärung finden. Dagegen ist es ganz unwahrscheinlich, dass jener Verlauf Einflüssen zuzuschreiben ist, die in der Einwirkung des Chromylchlorids auf Eisessig ihre Ursache haben[1]). Allerdings ist Eisessig, wie dies schon oben erwähnt wurde, keineswegs so unempfindlich gegen Chromylchlorid, wie Carstanjen angenommen hatte, und wird nach Etard[2]), namentlich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°, unter Chlorentwickelung und Bildung eines Acetochromchromates von der Zusammensetzung:



allmählich zersetzt[3]). Wollte man aber diesem Umstande eine Rolle bei dem Prozesse Carstanjens zuschreiben, so würde, wie gesagt,

---

[1]) Vgl. Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 219, 224 u. 285, sowie Compt. rend. [1877, I] **84**, 616.

[2]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 284 bis 285, sowie Compt. rend. [1877, I] **84**, 128.

[3]) In ähnlicher Weise verläuft nach Etard die Einwirkung des Chromylchlorids auf höhere Fettsäuren. — Benzoësäure reagiert mit Chromylchlorid erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° und dann unter so heftiger Druckentwickelung, dass die Einschmelzröhren zersprengt werden. Vgl. Etard, l. c. 284.

den Ergebnissen Etards in keiner Weise Rechnung getragen werden können.

Viel grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei Carstanjens Versuchen mit Benzol, Naphtalin und Anthracen (vgl. oben p. 256 u. 257), welche unter besonders heftiger Wärmeentwickelung verliefen, die Einwirkung des Chromylchlorids auf Eisessig die Ursache seiner von den Ergebnissen Etards abweichenden Resultate ist. Durch Vermeidung von Eisessig konnte nämlich Etard, wie später des näheren auseinandergesetzt werden wird, die Bildung gechlorter Chinone des Benzols völlig ausschliessen. Und wenn Haller[1]) bei seinen Versuchen mit Anthracen auch bei Anwendung von Eisessig nur Anthrachinon erhielt, sobald er ein durch Kohlensäure von Chlor befreites Chromylchlorid anwandte, so ist dieses Ergebnis wohl nicht nur auf die Befreiung des Chromylchlorids von Chlor, sondern auch darauf zurückzuführen, dass er bei seinen Versuchen vermutlich eine Temperatur einhielt, bei welcher die Einwirkung des Chromylchlorids auf Eisessig noch nicht erfolgt.

Die Verhältnisse, welche Etard beim Toluol ermittelt hat, bestehen in genau derselben Weise auch bei den übrigen bisher untersuchten Methylhomologen des Benzols; jedoch gilt das Gesetz, dass der Angriff des Chromylchlorids nie gleichzeitig an mehreren Methylgruppen desselben Moleküls erfolgt, so dass eine direkte Bildung von Di-, Tri- und Polyaldehyden auf diesem Wege ausgeschlossen ist.

Untersucht sind bisher von höher methylierten Benzolhomologen die drei isomeren Xylole und das Mesitylen, und speziell die ersteren sind wiederholt dazu benutzt worden[2]), um mit Hilfe der Chromylchloridreaktion die auf diesem Wege im kleinen sehr bequem darstellbaren Toluylaldehyde zu erhalten.

Das experimentelle Detail dieser Darstellung ist sehr eingehend von Bornemann[3]) beschrieben worden, nachdem schon vorher Etard[4]) an einem gemischten Xylol, welches die m- und o-Verbindung enthielt, nachgewiesen hatte, dass der Verlauf des Prozesses sowohl hin-

[1]) Vgl. Compt. rend. [1877, I] **84**, 558 u. 703.

[2]) Vgl. Bornemann, Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1462 u. ff.; Young, Ueber die Kondensation der drei isomeren B-Methylhydrozimtsäuren zu den entsprechenden Methylhydrindonen, Inaug.-Diss. 6, 11 u. 15, sowie Wörner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **29**, 151.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. l. c. 1464 u. ff.

[4]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 244 u. ff.

sichtlich der Bildung des Chromylchloridadditionsproduktes, wie auch bezüglich der Zersetzung desselben durch Wasser in jeder Beziehung den Verhältnissen beim Toluol entspricht. Während aber Etard bemerkt zu haben glaubte, dass die Einwirkung des Chromylchlorids auf die verschiedenen isomeren Xylole nicht gleich leicht erfolgt und aus seinem Gemisch von m- und o-Xylol ausschliesslich m-Toluylaldehyd erhalten haben wollte, gibt Bornemann an, aus Gemischen der isomeren Xylole stets nur gemischte Toluylaldehyde erhalten zu haben, und auch bei der Untersuchung der einzelnen Isomeren konnte er weder in der Intensität der Einwirkung des Chromylchlorids, noch in der im Mittel 70 bis 80 % der Theorie betragenden Ausbeute an Aldehyd einen Unterschied bemerken.

Noch ebenso einfach, wie beim Toluol und den drei isomeren Xylolen, liegen die Verhältnisse beim Mesitylen, welches als symmetrisches Trimethylbenzol nur einen Aldehyd, nämlich den Mesitylaldehyd, geben kann und nach den Angaben von Etard[1]), sowie Weiler und Bamberger[2]) auch wirklich gibt. Komplizierter wird aber die Sachlage, wenn bei den höheren Homologen die Methylgruppen eine unsymmetrische Lage haben, wie dies ja fast durchgängig der Fall ist. Es ist nicht wahrscheinlich, dass unter diesen Umständen die besondere Stellung der einzelnen Methylgruppen ihre Widerstandsfähigkeit so beeinflussen wird, dass nur eine bestimmte derselben dem Angriff des Chromylchlorids unterliegt, und es werden daher der Regel nach aus den höheren Methylhomologen des Benzols Gemische von Aldehyden erhalten werden.

Tritt zur Methylgruppe des Toluols als weiterer Substituent ein Halogenatom, so erleidet die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe gegenüber dem Chromylchlorid zwar eine gewisse Einbusse, das Prinzip der Einwirkung bleibt aber in der Mehrzahl der Fälle dasselbe, wie bei den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen.

Der erste in dieser Richtung gemachte Versuch betrifft ein aus

[1]) Compt. rend. [1883, II] **97**, 909, sowie Bull. soc. chim. **42**, 287.

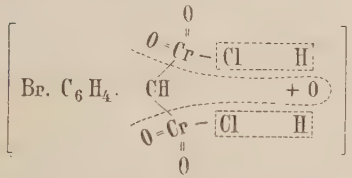
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **58**, 359. Bezüglich der Ausbeuten gehen die Angaben von Etard einerseits und Bamberger und Weiler andererseits sehr auseinander. Ersterer behauptet, eine nahezu quantitative Ausbeute erhalten zu haben, letztere dagegen, dass sie aus 13 g Mesitylen nur 1,3 g, das sind 9 % der Theorie, reinen Mesitylaldehyd gewinnen konnten. Statt des Aldehyds erhielten Bamberger und Weiler sowohl aus der Mutterlauge des Chromylchloridniederschlages, wie aus diesem selbst, relativ sehr beträchtliche Mengen chlorhaltiger Oele, die zwischen 200 bis 220° siedeten.

der o- und p-Verbindung bestehendes Präparat von Bromtoluol und wurde von Etard[1]) angestellt.

Da hier die Einwirkung des Chromylchlorids langsamer erfolgt als beim Toluol, so wandte Etard in diesem Falle keinen Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel an, sondern liess das Chromylchlorid direkt auf überschüssiges, erhitztes Bromtoluol einwirken.

Der Erfolg dieses Vorgehens war eine sehr lebhafte unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure sich vollziehende Reaktion, und damit stand in Einklang, dass der sich abscheidende Chromylchloridniederschlag nicht die gewöhnliche Zusammensetzung $[X + 2CrO_2Cl_2]$ hatte, sondern den um 2 Mol. Salzsäure ärmeren Spaltungsprodukten entsprach, die beim Erhitzen der normalen Additionsprodukte erhalten werden (vgl. p. 266).

Die Zersetzung des Niederschlages durch Wasser ergab neben den üblichen anorganischen Spaltprodukten der Erwartung gemäss Brombenzaldehyd:



$= 3Br.C_6H_4.CHO + 2CrO_2 + 2HCl]$ etc.

jedoch schien hauptsächlich der p-Aldehyd gebildet worden zu sein, da Etard bei der Oxydation der gebildeten organischen Spaltprodukte nur die p-Brombenzoësäure erhalten konnte.

Etard zieht hieraus den Schluss, dass das Chromylchlorid auf ein Gemisch der isomeren Bromtoluole in der Weise auswählend einwirkt, dass es nur das p-Bromtoluol angreift und er glaubt, dass sich auf dieses Verhalten eine Methode gründen liesse, um rohes, durch Bromieren von Toluol erhaltenes Bromtoluol von den Resten p-Verbindung zu befreien, die durch Ausfrieren daraus nicht entfernt werden können[2]).

Etards Untersuchung über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Bromtoluol wird ergänzt durch eine Arbeit von Stuart und Elliot[3]), sowie durch Angaben von Wörner[4]) und Panaotovic[5]).

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 240 u. ff., sowie Compt. rend. [1878, II] **87**, 989.

[2]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 242 u. 243.

[3]) Stuart u. Elliot, Journ. chem. soc. [1888, I], 803 u. ff. Ref. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **21**, 714 c.

[4]) Wörner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **29**, 153.

[5]) Panaotovic, Ueber die Kondensation von Paranitro- und Orthobrombenzaldehyd mit Aceton, Acetophenon und α-Methylpyridylketon, Inaug.-Dissert. 1896, 31 u. ff.

Die beiden erstgenannten Forscher haben die Einwirkung des Chromylchlorids auf o-Chlor-, o-Brom- und o-Jodtoluol studiert.

Sie verfuhren dabei in allen Fällen so, dass sie zu einer Lösung von Chromylchlorid in Schwefelkohlenstoff, welche 2 Mol. des Chorids entsprach, die berechnete Menge (1 Mol.) des ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelösten Halogentoluols vorsichtig und unter Wasserkühlung hinzufügten, die Mischung 3 Tage stehen liessen und sodann den entstandenen Chromylchloridniederschlag abfiltrierten und mit Wasser zersetzten.

Unter diesen Bedingungen zeigten die Endresultate eine ganz eigentümliche Abstufung:

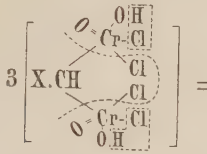
Der Chromylchloridniederschlag aus o-Chlortoluol ergab neben Chromsäure und Chromoxydsalz ausschliesslich o-Chlorbenzaldehyd. Der Niederschlag aus o-Bromtoluol liess ausser den anorganischen Spaltprodukten ein Oel entstehen, welches neben dem Aldehyd grössere Mengen von o-Brombenzalchlorid enthielt. Bei dem aus o-Jodtoluol erhaltenen Niederschlag trat dagegen der Zerfall in Aldehyd etc. ganz in den Hintergrund und statt dessen resultierte neben den anorganischen Spaltprodukten als nahezu ausschliessliches Reaktionsprodukt o-Jodbenzalchlorid.

Die Natur der als Benzalchloride angesprochenen Substanzen wiesen Stuart und Elliot durch vollständige Analysen und durch die Ueberführung in die entsprechenden Aldehyde nach, und es muss daher die Bildung der Benzalchloride als eine feststehende Thatsache betrachtet werden. Damit drängt sich aber sofort die Frage auf: Wie ist die Bildung der Benzalchloride zu deuten und ist dieselbe mit Etards Ansichten überhaupt in Einklang zu bringen?

Den ersten Teil dieser Frage lassen Stuart und Elliot unerörtert; bezüglich des zweiten nehmen sie insofern einen negativen Standpunkt ein, als sie nicht die Aldehyde, sondern die Benzalchloride als die eigentlichen Zersetzungsprodukte der Chromylchloridniederschläge ansehen und die Aldehyde auf eine nachträgliche Verseifung der Benzalchloride zurückführen. Berücksichtigt man indessen die Thatsache, dass sowohl das gewöhnliche Benzalchlorid, wie auch das o-Chlorbenzalchlorid[1]) erst bei längerem Erhitzen mit Wasser auf Temperaturen von 140 bezw. 170° in Aldehyd übergehen, so fällt es schwer, zu glauben, dass unter den bei der Zersetzung der Chromylchloridniederschläge herrschenden Bedingungen ein derartiger Uebergang

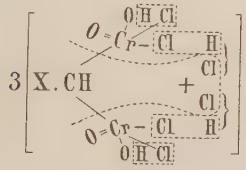
[1]) Vgl. Henry, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **2**, 135.

möglich sein soll. Dieser Umstand führt mit einem gewissen Zwange dazu, Etards Annahme über die Entstehung der Aldehyde festzuhalten und die Bildung der Benzalchloride in der Weise zu deuten, dass man annimmt, die Zersetzung der Chromylchloridadditionsprodukte erfolge in gewissen Fällen auch in der durch das folgende Schema angedeuteten Weise:



$$= 3[X.CHCl_2 + 2CrO_2 + 2HCl] \text{ etc.}$$

Einen derartigen Zerfall kann man sich sehr wohl durch den Einfluss von Wasser eingeleitet denken. Andererseits könnte auch die bei der gewöhnlichen Zersetzung der Chromylchloridniederschläge durch Wasser intermediär gebildete Salzsäure bei der Bildung der Benzalchloride mitwirken und dieselben nach folgender Gleichung entstehen lassen:



$$= 3[X.CHCl_2 + 2CrO_2 + 4HCl] \text{ etc.}$$

Bei dieser Art der Auffassung erscheinen die Bildung von Benzalchlorid und die Bildung von Aldehyd bei der Zersetzung der Chromylchloridniederschläge als zwei vollständig getrennt voneinander verlaufende Reaktionen, deren mehr oder minderes Vorherrschen lediglich von der spezifischen Natur der im organischen Bestandteil des Chromylchloridniederschlages enthaltenen Substituenten abhängt, und es fügen sich dann die Ergebnisse von Stuart und Elliot, die zunächst die Ansicht Etards über die Konstitution der Chromylchloridniederschläge und deren Zersetzung schwer zu erschüttern scheinen, ohne Zwang in den Rahmen der übrigen Thatsachen ein.

Was die oben citierten Arbeiten von Wörner und Panaotovic anbetrifft, so enthalten dieselben Mitteilungen über die Anwendung der Etardschen Reaktion zur Darstellung von o- und p-Brombenzaldehyd und bestätigen, dass dieselbe in diesen Fällen noch wohl brauchbar ist.

Wörner, welcher sowohl den o- wie den p-Aldehyd nach dieser Reaktion dargestellt hat, führte dieselbe in beiden Fällen mit 25- bis

30%igen Schwefelkohlenstofflösungen durch, macht aber im Gegensatz zu Etard keinerlei Bemerkung, dass das o-Bromtoluol schwieriger von Chromylchlorid angegriffen werde, als das p-Bromtoluol. Ebensowenig kann man letzteres aus den Angaben von Panaotovic schliessen, der bei seiner Darstellung des o-Brombenzaldehyds 15%ige Schwefelkohlenstofflösungen anwandte und trotz dieser Verdünnung noch eine Durchschnittsausbeute von 37% der Theorie an Aldehyd erhielt. Dazu kommt, dass nach der Arbeit von Stuart und Elliot die Widerstandsfähigkeit des o-Bromtoluols gegen Chromylchlorid keineswegs allein nach der Ausbeute an Aldehyd, sondern auch nach der Ausbeute an o-Brombenzalchlorid beurteilt werden muss, worüber Panaotovic keine Angaben macht. Jedenfalls ist daher das o-Bromtoluol weit weniger widerstandsfähig gegen Chromylchlorid, als man nach den Angaben Etards erwarten sollte, und wohl ausgeschlossen, dass man o-Bromtoluol mittels Chromylchlorid von beigemischtem p-Bromtoluol vollständig befreien kann.

Tritt zur Methylgruppe des Toluols eine Nitrogruppe, so soll nach Etard die Reaktion mit Chromylchlorid nicht mehr einen Aldehyd als Endprodukt geben, sondern ein Nitrotoluchinon[1]).

Der bezügliche Versuch wurde von Etard so durchgeführt, dass er zu überschüssigem, auf eine Temperatur von 200 bezw. 150 bis 170°[2]) erhitztem Nitrotoluol, das vorwiegend aus einem Gemisch von o- und p-Nitrotoluol bestand, in Portionen von 4 bis 5 g oder auch tropfenweise[3]) Chromylchlorid gab und den hiebei unter lebhafter Salzsäureabspaltung und Ozonbildung[4]) entstehenden Niederschlag nach beendeter Reaktion innerhalb der Reaktionsflüssigkeit, in welcher sich derselbe gebildet hatte, mit Wasser zersetzte. Hiebei resultierten als Zersetzungsprodukte Chromchlorid, Chromhydroxyd und eine alkalilösliche organische Substanz; dagegen waren Chromsäure und Produkte von Aldehydcharakter angeblich nicht entstanden.

Das unter Benützung seiner Alkalilöslichkeit isolierte organische Spaltprodukt krystallisierte beim Uebersättigen seiner alkalischen Lösung mit Salzsäure in glänzenden, bräunlichgelben Schuppen vom Schmelz-

---

[1]) Etard, Compt. rend. [1877, I] **84**, 614 u. ff., sowie Ann. chim. phys. [5] **22**, 275 u. ff.

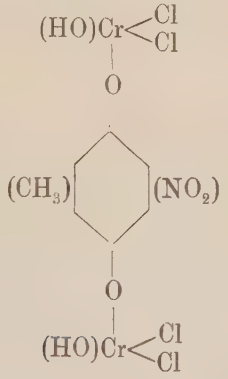
[2]) Vgl. Compt. rend. u. Ann. chim. phys. l. c.

[3]) Compt. rend. u. Ann. chim. phys. l. c.

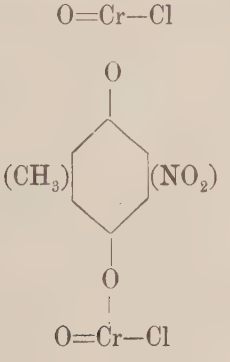
[4]) Compt. rend. [1877, I] **84**, l. c. In seiner späteren Mitteilung über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol (Ann. chim. phys l. c.) erwähnt Etard von einer Ozonbildung nichts mehr.

punkt 237° aus und zeigte in jeder Hinsicht die grösste Aehnlichkeit mit einem von Etard unter gleichen Bedingungen aus Nitrobenzol erhaltenen Produkt, welches er seiner Zusammensetzung und seines Verhaltens wegen als Nitrochinon angesprochen hatte.

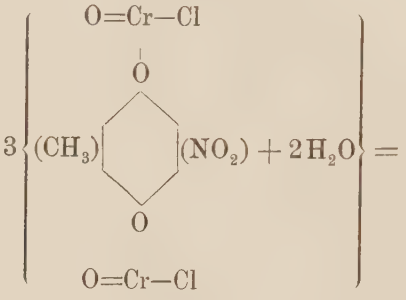
Im Verein mit den Zahlen, die er bei der Analyse gefunden hatte, bestimmte ihn dieser Umstand, das aus Nitrotoluol erhaltene Produkt als Nitrotoluchinon aufzufassen, wie oben bereits vorangeschickt worden ist. Dann war aber nötig, anzunehmen, dass die Methylgruppe des Nitrotoluols vor dem Angriff des Chromylchlorids durch die Nitrogruppe geschützt worden war und statt ihrer zwei in Parastellung befindliche Methingruppen des Nitrotoluols die Angriffspunkte für das Chromylchlorid abgegeben hatten. Etard dachte sich daher den Prozess so, dass durch Anlagerung von 2 Mol. Chromylchlorid an zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffatome des Nitrotoluols zunächst eine additionelle Verbindung der Form:

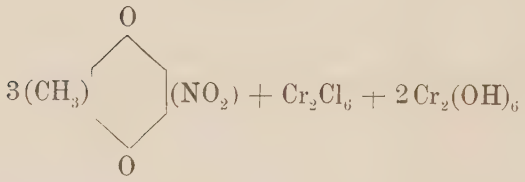


entstanden sei, dass diese dann unter dem Einfluss der beim Versuch herrschenden hohen Temperatur sogleich 2 Mol. Salzsäure verloren habe und in das den ausfallenden Niederschlag bildende Produkt:



übergegangen sei, und dass dann das letztere bei der Zersetzung mit Wasser das Chinon im Sinne der Gleichung:





gegeben habe.

Diese Annahmen haben sich in der Folge nicht bestätigt, sondern man kann mit grösster Sicherheit aussprechen, dass das angebliche Nitrotoluchinon Etards nichts anderes war, als p-Nitrobenzoësäure. Dies beweisen einmal die dieser Säure zukommenden Eigenschaften, welche den von Etard für sein Nitrotoluchinon angegebenen Eigenschaften vollkommen entsprechen; sodann aber besonders der Umstand, dass V. v. Richter[1]) bei einer Wiederholung des Etardschen Versuches mit reinem p-Nitrotoluol kein Nitrotoluchinon, sondern p-Nitrobenzoësäure erhielt.

V. v. Richter konnte ferner nachweisen, dass unter Anwendung milderer Bedingungen, als sie Etard benützt hatte, auch aus Nitrotoluolen Aldehyde mittels Chromylchlorid zu erhalten sind, und beim p-Nitrotoluol erreichte er sogar Ausbeuten bis zu 70 %.

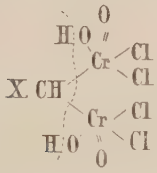
Er verfuhr bei den betreffenden Versuchen so, dass er je 20 g p-Nitrotoluol in 80 bis 100 g Schwefelkohlenstoff löste, portionsweise 45 g Chromylchlorid hinzufügte und nun die Mischung stehen liess. Nach einiger Zeit begann sich unter diesen Umständen die der Formel $\left[C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix} + 2\,CrO_2Cl_2\right]$ entsprechende Verbindung als ein dunkel-

[1]) V. v. Richter, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **19**, 1060 u. ff.

braunes Pulver auszuscheiden. Die Bildung desselben fand aber nur langsam statt und war selbst nach 2 Tagen noch nicht vollständig.

Die Zersetzung des Niederschlages durch Wasser erfolgte in der üblichen Weise und lieferte den p-Nitrobenzaldehyd neben den bekannten anorganischen Spaltprodukten. Ausserdem war in geringer Menge p-Nitrobenzoësäure nachweisbar, welche aber offenbar erst sekundär durch Oxydation des Aldehyds entsteht.

o-Nitrotoluol reagierte unter den obigen Bedingungen anscheinend ebenfalls normal mit Chromylchlorid. Der ausfallende braune Niederschlag lieferte aber, wie dies auch Stuart und Elliot[1]) beobachtet haben, bei der Zersetzung durch Wasser nur sehr geringe Mengen o-Nitrobenzaldehyd, während die grösste Menge des Niederschlages unter Regenerierung von o-Nitrotoluol zerlegt wurde:



$$+ 2H_2O = X.CH_3 + 2CrO_3 + 4HCl.$$

Tritt endlich zu der o-Nitrogruppe noch eine zweite Nitrogruppe hinzu, so findet, wie dies V. v. Richter[2]) am m-Dinitro-o-Toluol nachgewiesen hat, überhaupt keine Reaktion mit Chromylchlorid mehr statt, so dass es den Anschein hat, dass ein stark negativer Charakter der dem Angriff des Chromylchlorids dargebotenen Substanz eine Addition von Chromylchlorid verhindert.

Von Methylhomologen des Benzols, welche andere Substituenten als Halogene oder die Nitrogruppe enthalten, sind bisher anscheinend nur o- und p-Kresol der Einwirkung von Chromylchlorid unterworfen worden.

Beide Körper wurden in der genannten Richtung von Etard[3]) untersucht, welcher daraus Additionsprodukte erhielt, die bei der Zersetzung mit Wasser alkalilösliche Produkte gaben.

Dem aus o-Kresol erhaltenen Körper soll nach der Behandlung mit schwefliger Säure in der Wärme die Formel $C_7H_6O_3$ zukommen; dem unter den gleichen Bedingungen aus p-Kresol entstandenen Produkte legte Etard die Formel $C_{14}H_{10}O_3$ bei. Wie diese Substanzen

[1]) Stuart u. Elliot, Journ. chem. soc. [1888, I], 803.
[2]) V. v. Richter, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **19**, 1062.
[3]) Etard, Compt. red. [1883, II] **97**, 911.

zu deuten sind, lässt sich nicht sagen, da sie von Etard nicht näher beschrieben werden; den zu Grunde liegenden Produkten spricht Etard jedoch den Charakter von Chinonen zu.

Versuche, der Etardschen Reaktion dadurch eine Erweiterung zu geben, dass man sie statt auf Methylhomologe des Benzols auf Methylderivate komplizierter aromatischer Stammverbindungen anwandte, sind ebenfalls schon gemacht worden.

Der erste in dieser Richtung angestellte Versuch scheint von Bernthsen und Hess[1]) unternommen worden zu sein, welche versuchten, mit Hilfe von Chromylchlorid zum Aldehyd des Mesomethylacridins zu gelangen, ohne indessen einen günstigen Erfolg zu erzielen.

Auch das von Bernthsen und Muhlert[2]) untersuchte Hydromethylacridin, welches keine basischen Eigenschaften mehr hat und daher mehr Aussicht auf Erfolg zu bieten schien, ergab kein besseres Resultat.

Dagegen konnte Einhorn[3]), nachdem er vergeblich versucht hatte, den Aldehyd des Chinaldins auf diesem Wege zu erhalten, aus einer im Rohchinaldin enthaltenen Base, die er als Tetramethylchinolin anspricht, eine gut krystallisierte, nach der Formel:

$$C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$$

zusammengesetzte Verbindung vom Schmelzpunkt 203° erhalten, welche alle Eigenschaften eines Aldehyds zeigte und von ihm für Trimethylchinolinaldehyd gehalten wird.

In neuester Zeit sind dann mit komplizierteren aromatischen Methylderivaten noch einige Versuche von Weiler ausgeführt worden, welcher Chromylchlorid ausser auf einige später zu berücksichtigende Substanzen auf p-p-Ditolyl und p-Tolylphenylmethan hat einwirken lassen[4]).

Neben chlorierten Produkten[5]), deren Entstehung Weiler im Ge-

[1]) Bernthsen u. Hess, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 699. Vgl. auch Bernthsen u. Muhlert, Ber. **20**, 1542.

[2]) Bernthsen u. Muhlert, l. c. 1542.

[3]) Einhorn, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 3144.

[4]) Weiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1050 u. ff. Vgl. ferner die nach Abschluss dieser Arbeit erschienene Mitteilung von Weiler über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Pentamethyldiphenylmethan, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 343, sowie auf Gemische von Homologen des Diphenylmethans, Ber. **33**, 464 u. 467.

[5]) Aus p-p-Ditolyl erhielt Weiler neben viel p-Tolyl-p-Benzylchlorid: p-$CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_2Cl$-p wenig p-p-Dibenzylchlorid: p-$Cl . CH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_2Cl$.

gensatz zu Etard auf eine direkt chlorierende Einwirkung des Chromylchlorids zurückführt[1]), bilden sich auch hier die für die Etardsche Reaktion charakteristischen Chromylchloridniederschläge; jedoch lieferte die Zersetzung derselben mit Wasser Aldehyde nur in sehr geringen Mengen. Das p-p-Ditolyl liess als Hauptprodukt der Zersetzung ein braunes Harz entstehen, neben welchem der in grossen, weissen Blättern vom Schmelzpunkt 105 bis 106° krystallisierende p-Tolyl-p-Benzaldehyd: ($p-CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . CHO-p$) nur im Verhältnis von 0,7 : 9 auftrat. Ebenso lieferte das p-Tolylphenylmethan den bei Angriff der Methylgruppe zu erwartenden p-Benzylbenzaldehyd: ($C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . CHO$) nur in so geringer Menge, dass Weiler die Zusammensetzung desselben nicht kontrollieren konnte. Das später noch zu berücksichtigende p-Tolylphenylketon erhielt Weiler dagegen in einer Ausbeute von ca. 62 %.

Die im vorstehenden dargelegte Einwirkung des Chromylchlorids auf Methylderivate aromatischer Stammkörper kehrt bei Homologen mit mehrgliedrigen Seitenketten nicht in derselben einfachen Weise wieder, da hier der Angriff des Chromylchlorids sowohl an einer Methylgruppe, wie auch an einer Methylen- oder Methingruppe erfolgen kann, und die entstehenden Chromylchloridniederschläge bei der Zersetzung mit Wasser neben den normal zu erwartenden Spaltungsprodukten stets noch Substanzen geben, deren Bildung bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gedeutet werden kann.

Die Möglichkeit von Komplikationen ist in diesen Fällen schon von Etard[2]) in Erwägung gezogen worden, welcher beispielsweise darauf hinweist, dass aus Aethylbenzol sowohl Phenyläthylaldehyd, als auch Acetophenon entstehen kann, je nachdem die Addition des Chromylchlorids in diesem Falle an der Methylgruppe oder Methylengruppe des Aethylbenzols statt hat. Infolge der Mangelhaftigkeit seiner Untersuchungen, die ihn überall die gebildeten Ketone und anormalen Spaltungsprodukte hat übersehen lassen, kommt er aber trotzdem zu dem Schluss, dass auch bei den Benzolhomologen mit längeren Seitenketten die Reaktion mit Chromylchlorid ausschliesslich zur Bildung

---

Aus p-Tolylphenylmethan kleine Mengen eines aliphatischen Monochlortolylphenylmethans. Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1050, 1052 u. 1054.

[1]) Weiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1050.

[2]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 251 u. 254, sowie Compt. rend. [1883, II] **97**, 909.

der korrespondierenden Aldehyde führe, und diese These hat sich ziemlich lange in den Lehrbüchern behauptet.

Die oben angedeuteten Komplikationen sind hauptsächlich von W. v. Miller und Rohde nachgewiesen worden[1]).

Dieselben hatten versucht, nach den Angaben von Etard aus n-Propylbenzol Hydrozimtaldehyd zu bereiten, um durch innere Kondensation desselben die Synthese des damals noch unbekannten Indens zu bewerkstelligen, stiessen aber bei ihren Versuchen alsbald auf Thatsachen, welche der Beschreibung Etards nicht entsprechen.

Letzterer gibt an, dass er durch Zersetzung des in normaler Weise aus Propylbenzol und Chromylchlorid entstandenen Additionsproduktes mit Wasser den Hydrozimtaldehyd als ein Oel erhalten habe, welches nach seiner Reinigung mittels Natriumbisulfit bei 208° übergegangen sei[2]); W. v. Miller und Rohde, die genau nach den Angaben Etards arbeiteten[3]), erhielten jedoch hiebei neben grossen Mengen mit Bisulfit nicht kombinierbarer chlorhaltiger Substanzen, von denen Etard überhaupt nichts erwähnt, ein zwischen 170 bis 222° übergehendes Oel, das sich an der Luft grösstenteils zu Benzoësäure oxydierte und mit Phenylhydrazin Benzaldehydhydrazon und ein zweites leichter lösliches Hydrazon gab.

Aus diesem Befund, der sich bei mehrfacher Wiederholung der Versuche stets in gleicher Weise ergab, ging hervor, dass Etards Angaben unrichtig sind, und der grössere Teil des bisulfitlöslichen Produktes aus Propylbenzol Benzaldehyd ist. Immerhin glaubten aber W. v. Miller und Rohde wenigstens einen Teil des Produktes für Hydrozimtaldehyd halten zu dürfen und unterwarfen dasselbe daher einem Kondensationsversuch mit konzentrierter Schwefelsäure[4]).

Das Ergebnis dieses Versuches war die Bildung eines mit Wasserdampf flüchtigen, in weissen Blättchen krystallisierenden Körpers vom Schmelzpunkt 124°, dessen Ausbeute in der Folge dadurch sehr vermehrt werden konnte, dass die Kondensation mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure ausgeführt wurde[5]). Die nähere Untersuchung des gebildeten Produktes bewies aber alsbald, dass nicht Inden, sondern Stilben gebildet worden war, und daraus ergab sich als naheliegende

[1]) W. v. Miller u. Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1070 u. ff., sowie ebenda **24**, 1356 u. ff.

[2]) Vgl. Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 252 u. ff.

[3]) W. v. Miller u. Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1070.

[4]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1072.

[5]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1072.

Schlussfolgerung, dass das Produkt aus Propylbenzol das mit Hydrozimtaldehyd isomere Benzylmethylketon enthalten müsse, da nur dieses, nicht aber Hydrozimtaldehyd zur Stilbenbildung geeignet erscheint:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 \\ + \\ C_6H_5.CHO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CO.CH_3 \\ | \\ C_6H_5.CH(OH) \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix} + \begin{matrix} CO.CH_3 \\ | \\ (OH) \end{matrix}$$

Diese Schlussfolgerung erfuhr eine Bestätigung, als sich zeigte, dass eine Mischung molekularer Mengen von Benzaldehyd und Benzylmethylketon [1]) in genau derselben Weise Stilben lieferte, wie das Produkt aus Propylbenzol. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass das Oel, welches hinterbleibt, wenn das nach Etard erhaltene Produkt der Oxydation der Luft ausgesetzt wird, so lange noch Benzoësäure gebildet wird, alle charakteristischen Eigenschaften und Reaktionen des Benzylmethylketons zeigt.

Durch diese letztere Thatsache war in hohem Grade wahrscheinlich geworden, dass Hydrozimtaldehyd in dem untersuchten Produkt überhaupt nicht vorhanden sein würde. Mit voller Sicherheit konnte dies aber bewiesen werden, als W. v. Miller und Rohde synthetisch dargestellten Hydrozimtaldehyd zum Vergleich heranzogen.

Derselbe war nach ihrer Anweisung von Gerdeissen [2]) durch trockene Destillation eines Gemisches von hydrozimtsaurem Kalk dargestellt worden und bildete nach seiner Reinigung mittels der gut krystallisierenden Natriumbisulfitverbindung ein die bekannten Aldehydreaktionen zeigendes, schwach nach Flieder riechendes farbloses Oel, welches bei einem Druck von 170 mm zwischen 165 bis 170° destillierte [3]).

Es zeigte sich nun, dass dieser Aldehyd, der wie vorausgesetzt worden war, weder für sich, noch mit Benzaldehyd gemischt, Stilben lieferte, beim Stehen an der Luft allmählich vollständig in die zugehörige Säure überging, so dass ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzylmethylketon, welches Hydrozimtaldehyd beigemengt enthält, bei erschöpfender Oxydation durch den Luftsauerstoff notwendig ein

---

[1]) Dasselbe war nach Radziszewski, Ber. **3**, 198, durch trockene Destillation eines Gemisches von hydrozimtsaurem und essigsaurem Kalk dargestellt worden.

[2]) Vgl. W. v. Miller u. Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1080, sowie E. Fischer u. E. Hoffa, Ber. **31**, 1992.

[3]) Nach unveröffentlichten Notizen von Gerdeissen.

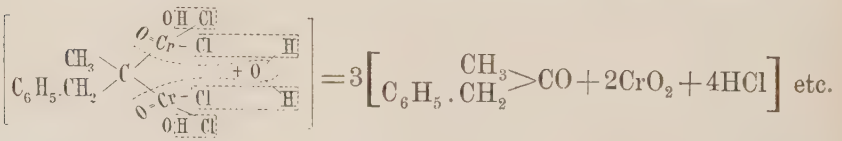
Gemisch von Benzoësäure und Hydrozimtsäure hätte geben müssen. Die Untersuchung der Benzoësäure, welche durch Oxydation des nach Etard erhaltenen Produktes entstanden war, ergab aber, dass dieselbe vollkommen frei von Hydrozimtsäure war, und damit war erwiesen, dass jenes Produkt Hydrozimtaldehyd nicht enthielt.

Ein weiterer Beweis für die Abwesenheit des Hydrozimtaldehyds wurde darin gefunden, dass dieser Aldehyd schwach mit Wasser verdünnter Schwefelsäure eine orangebraune, im durchfallenden Licht rosa erscheinende Färbung erteilt, während das nach Etard erhaltene Produkt diese Farbenreaktion erst gibt, wenn demselben künstlich etwas Hydrozimtaldehyd beigemischt worden ist[1]). Endlich wurde konstatiert, dass das Hydrazon des Hydrozimtaldehyds als Harz erhalten wird, während aus dem Etardschen Produkt neben Benzaldehydhydrazon nur ein krystallisiertes bei 83° schmelzendes Hydrazon isoliert werden konnte, dessen Identität mit dem aus synthetischem Benzylmethylketon erhaltenen Hydrazon nicht zweifelhaft war.

Als Endresultat der Untersuchung ergibt sich somit, dass die organischen Zersetzungsprodukte des aus Propylbenzol entstehenden Chromylchloridniederschlages Benzaldehyd und Benzylmethylketon, sowie die oben erwähnten chlorhaltigen Produkte sind. Ausserdem mag vielleicht auch noch Phenyläthylketon gebildet werden, das als nicht mit Natriumbisulfit kombinierbare Substanz in den chlorhaltigen Produkten der Reaktion vorhanden sein müsste. Hydrozimtaldehyd entsteht dagegen nicht[2]).

Die chlorhaltigen Produkte haben W. v. Miller und Rohde nicht näher untersucht, da dieselben ausserhalb ihres damaligen Interesses lagen. Man wird aber vielleicht nicht fehl gehen, wenn man dieselben als Verbindungen vom Typus des Benzalchlorids oder der Ketochloride auffasst und ihre Bildung in ähnlicher Weise deutet, wie die Bildung der von Stuart und Elliot beobachteten Benzalchloride (vgl. oben p. 272).

Das Benzylmethylketon kann man sich nach dem Schema:

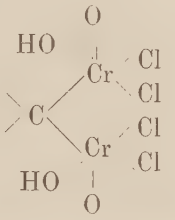


[1]) Vgl. W. v. Miller u. Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1074.

[2]) Vgl. hiezu Dollfuss, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **26**, 1970, welcher irrtümlicherweise geglaubt hatte, aus Propylbenzol nach der Etardschen Reak-

entstanden denken. Schwierigkeiten bereitet dagegen die Deutung des Benzaldehyds.

Wie hier vorgreifend gesagt sein mag, repräsentiert die Spaltung, welche zur Bildung desselben führt, eine allgemeine Reaktion, denn der Benzaldehyd entsteht auch aus Aethylbenzol, sowie nach Weiler[1]) aus dem ebenso wie das Propylbenzol gegliederten Dibenzyl. Indessen ist nicht einzusehen, wie derselbe in diesen Fällen aus einem Additionsprodukt hervorgehen soll, welches den Atomkomplex:



in Bindung mit zwei organischen Resten enthält, und es wird später dargethan werden, dass hiebei wahrscheinlich Additionsprodukte in Betracht kommen, in welchen die beiden Moleküle Chromylchlorid ihren Platz an benachbarten Kohlenstoffatomen haben.

Ihre beim Propylbenzol von den Angaben Etards in so weitem Masse abweichenden Resultate veranlassten W. v. Miller und Rohde, die Einwirkung des Chromylchlorids auf Kohlenwasserstoffe mit längeren Seitenketten noch an einigen weiteren Beispielen zu studieren und zwar wandten sie sich zunächst dem Cymol zu, da hier ausser den Resultaten Etards noch eine Anzahl abweichender Angaben anderer Forscher vorlagen.

Nach Etard entstehen[2]), wenn der primär gebildete, angeblich auch hier nach der allgemeinen Formel $[X + 2CrO_2Cl_2]$ zusammengesetzte Chromylchloridniederschlag durch Wasser zersetzt wird, zwei Aldehyde, jedoch nicht immer in demselben Mischungsverhältnis und auch nicht immer gleichzeitig.

Beide Aldehyde traten auf, wenn Etard von einem Cymol ausging, das er durch Behandlung von französischem Terpentinöl mit Brom dargestellt hatte, nur den einen der beiden Aldehyde konnte er

---

tion Hydrozimtaldehyd erhalten zu haben, auf Intervention von W. v. Miller u. Rohde seine Angaben aber zurücknehmen musste.

[1]) Weiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1051 u. 1054.

[2]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 256 u. ff.

jedoch erhalten, wenn das verwendete Cymol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt worden war.[1])

Etard hält es für wahrscheinlich, dass dieser Wechsel in den Ergebnissen dadurch bedingt ist, dass die nach den damaligen Anschauungen normal konstituierte Propylgruppe des Cymols im ersteren Falle teilweise, im letzteren Falle vollständig in die Isopropylgruppe umgewandelt wird. Jedoch können seiner Ansicht nach auch die besonderen Temperaturverhältnisse, die bei der Einwirkung des Chromylchlorids inne gehalten werden, einen Einfluss auf die Versuchsergebnisse ausüben, und speziell bei Beginn seiner Versuche hatte er das abweichende Resultat bei der Anwendung des mit Schwefelsäure dargestellten Cymols nicht der Verwendung von Schwefelsäure, sondern ausschliesslich der bei der Einwirkung des Chromylchlorids eingehaltenen höheren Temperatur zugeschrieben[2]).

Beide von Etard erhaltenen Produkte sollen der Formel $C_{10}H_{12}O$ entsprechen und mithin isomer sein. In ihren Eigenschaften weichen sie jedoch, abgesehen von ihrem Aldehydcharakter, sehr weit voneinander ab. Das eine Produkt beschreibt Etard als einen kampferähnlichen Körper vom Schmelzpunkt 80°, der beim Stehen an der Luft relativ rasch zu einer bei 51° schmelzenden Säure von der empirischen Zusammensetzung der Cuminsäure oxydiert wird[3]). Der zweite Aldehyd ist nach seinen Angaben ein Oel, welches zwischen 219 bis 220 (unc.) siedet und im Gegensatz zu seinem Isomeren nur sehr langsam und unvollkommen zu einer bei 128 bis 129° schmelzenden Säure von unermittelter Konstitution oxydiert werden soll[4]).

Anfänglich[5]) hatte Etard geglaubt, in diesem Produkt den gewöhnlichen Cuminaldehyd vor sich zu haben, während er den festen Aldehyd für das Hydrat des n-Propylbenzaldehyds hielt[6]); im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen musste er jedoch seine Auffassung ändern. Die mittlerweile konstatierte schwierige Oxydierbarkeit seines vermeintlichen Cuminaldehyds, der zu hohe Schmelzpunkt der angeblich damit korrespondierenden Säure und der Umstand, dass er bei der Oxydation mit Kalihydrat p-Toluylsäure[7]) daraus erhalten konnte,

---

[1]) Vgl. Ann. phys. chim. [5] **22**, 256 u. ff.
[2]) Compt. rend. [1880, I] **90**, 534.
[3]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 260.
[4]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 261 u. 262.
[5]) Vgl. Compt. rend. [1880, I] **90**, 534.
[6]) Vgl. Compt. rend. [1878, II] **87**, 989.
[7]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 262.

verbot ihm jetzt, denselben noch länger im früheren Sinne aufzufassen, andererseits liess es der niedrige Schmelzpunkt der mittlerweile aus dem festen Aldehyd erhaltenen Säure nicht länger zu, denselben als n-Propylbenzaldehyd zu betrachten, da die zu diesem Aldehyd gehörige Säure nach Paterno und Spica bei 138 bis 139° schmilzt [1]).

Unter diesen Verhältnissen hätte Etard, wenn er von der legitimen Abkunft seiner Aldehyde vom Cymol überzeugt gewesen wäre, dieselben notwendig als p-Tolylpropionsäurealdehyde anerkennen müssen. Ein Gefühl der Unsicherheit, das ihn in dieser Beziehung beschlichen hatte [2]), bewog ihn jedoch, die Frage nach der Konstitution derselben noch offen zu lassen und den flüssigen Aldehyd vorläufig Terecuminaldehyd, den festen Isocuminaldehyd zu nennen.

Noch bevor Etard seine veränderte Auffassung der Aldehyde aus Cymol der Allgemeinheit zugänglich gemacht hatte, aber zu spät, als dass er in seiner bezüglichen Publikation [3]) davon hätte Notiz nehmen können, war eine Mitteilung von Paterno und Scichilone erschienen [4]), in welcher die Bildung eines kampferähnlichen Aldehyds aus Cymol verneint wird und die bei der Einwirkung des Chromylchlorids auf diesen Kohlenwasserstoff entstehenden Produkte, die im Gegensatz zu den Angaben Etards nur teilweise mit Natriumbisulfit kombinierbar befunden wurden und innerhalb weiter Grenzen (180 bis 230°) siedeten, nicht als Aldehyde, sondern als Ketone angesprochen werden.

Veranlassung zu dieser Annahme fanden Paterno und Scichilone darin, dass 1. die von ihnen erhaltenen Produkte selbst bei wochenlangem Stehen an der Luft unoxydiert blieben und dass 2. der bisulfitlösliche Anteil derselben, welcher dem angeblichen Cuminaldehyd Etards entsprach, bei der Oxydation mit Salpetersäure nicht Cuminsäure, sondern p-Toluylsäure ergab. Dazu kam, dass man damals das Cymol allgemein als p-Normalpropyltoluol auffasste und es unter dieser Voraussetzung viel natürlicher war, bei der Einwirkung des Chromylchlorids auf Cymol einen Angriff der α-Methylengruppe des Propyls unter Ketonbildung, als einen Angriff der endständigen Methylgruppe unter

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1746.

[2]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 264, 257 u. 258.

[3]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 218 u. ff. Seine „Thèses de la Faculté des Sciences de Paris“ von 1880 (vgl. Compt. rend. [1883, II] **97**, 909) kommen für die Allgemeinheit nicht in Betracht.

[4]) Gazz. chimica italiana [1881] **11**, 55. Ref. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 525.

Aldehydbildung anzunehmen. Alles vereinigte sich also, um die Bildung von Ketonen statt von Aldehyden bei der Einwirkung des Chromylchlorids auf Cymol wahrscheinlich zu machen, und das Verhalten des n-Propylbenzols lässt vermuthen, dass die Einwirkung des Chromylchlorids auf Cymol wenigstens teilweise im Sinne von Paterno und Scichilone verlaufen wäre, wenn das Cymol statt der Isopropylgruppe ein normales Propyl enthalten würde.

Etard nahm erst einige Jahre nach dem Erscheinen der Arbeit von Paterno und Scichilone Gelegenheit, auf dieselbe einzugehen, und schreibt in seiner Entgegnung [1]) die Abweichungen zwischen den Resultaten der italienischen Forscher und seinen eigenen Ergebnissen dem schon früher betonten Umstande zu, dass Cymole verschiedener Darstellung öfters einen ganz verschiedenen Grad von Reinheit besitzen und ausser isomeren Cymolen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe und andere Fremdkörper enthalten. Wie in seiner vorhergehenden Arbeit, ist er aber auch jetzt noch nicht im klaren, wie weit seine eigenen Resultate durch diesen Umstand beeinflusst werden, denn er wagt es nicht, mit Bestimmtheit auszusprechen, dass seine Produkte, deren thatsächliche Bildung und aldehydische Natur er aufrecht erhält, beide als p-Tolylpropionsäurealdehyde aufzufassen sind.

Etards Angaben über seine Aldehyde sind — abgesehen von der Arbeit von Paterno und Scichilone — zuerst von Richter und Schüchner kontrolliert worden [2]).

Aus der Mitteilung derselben geht hervor, dass der Terecuminaldehyd Etards in der That ein integrierendes Produkt der Einwirkung von Chromylchlorid auf Cymol ist; Isocuminaldehyd konnten die genannten Forscher dagegen ebensowenig wie Paterno und Scichilone und alle folgenden Autoren finden.

Man muss hieraus schliessen, dass derselbe einer Beimengung seine Entstehung verdankt, welche speziell in dem Cymol enthalten ist, das aus französischem Terpentin (und Kümmelöl?) [3]) bei der Einwirkung von Brom entsteht. Vielleicht steht er dem Aldehyd nahe, den Etard später aus Kamphen erhielt (vgl. unten p. 292).

Den Terecuminaldehyd erhielten Richter und Schüchner ohne Schwierigkeit. Er bildete den Hauptbestandteil des bei der Zersetzung des Additionsproduktes aus Cymol und Chromylchlorid mit

---

[1]) Compt. rend. [1883, II] **97**, 909.
[2]) Richter u. Schüchner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1931.
[3]) Vgl. Compt. rend. [1883, II] **97**, 910.

Wasser entstehenden Oeles und wurde von ihnen hinlänglich scharf charakterisiert, um Zweifel an seiner Identität und Aldehydnatur auszuschliessen.

Da sie bestätigt fanden, dass er bei der Oxydation p-Toluylsäure (und Terephtalsäure) gibt, so hielten sie ihn der damaligen Auffassung des Cymols gemäss für p-Methylhydrozimtaldehyd und suchten diese Ansicht zu beweisen, indem sie den Aldehyd einer Oxydation mit Silberoxyd unterwarfen. Diese Versuche scheiterten indessen an dem Umstand, dass sie die entstehende Säure nicht in einer für die Untersuchung ausreichenden Menge erhalten konnten, und so entging ihnen die Möglichkeit, ihre Ansicht zu berichtigen und den Aldehyd als p-Methylhydratropaaldehyd zu erkennen.

Mit Sicherheit wurde diese Konstitution des Terecuminaldehyds von W. v. Miller und Rohde nachgewiesen [1]). Dieselben gingen bei ihrer Untersuchung von einem Cymol aus, das sie, wie Richter und Schüchner, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Kampfer dargestellt hatten, wobei neben Cymol kein anderer Kohlenwasserstoff gebildet werden soll [2]).

Der in der üblichen Weise hieraus gewonnene Chromylchloridniederschlag lieferte bei der Zersetzung durch Wasser ein Oel, das sich durch Behandlung mit Natriumbisulfit in einen in letzterem löslichen und einen darin unlöslichen Teil zerlegen liess. Während aber bei Richter und Schüchner der gegen Bisulfit indifferente Anteil gegen den anderen sehr zurücktrat, waren bei W. v. Miller und Rohde beide Anteile etwa gleich.

Der mit Natriumbisulfit kombinierbare Anteil erwies sich als vollkommen identisch mit dem entsprechenden, seinerseits mit Terecuminaldehyd identifizierten Produkt von Richter und Schüchner. Dagegen zeigte ein Vergleich mit p-Methylhydrozimtaldehyd, welchen Young im Auftrage von W. v. Miller und Rohde [3]) durch trockene Destillation eines Gemenges von p-methylhydrozimtsaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt hatte, dass der Terecuminaldehyd von p-Methylhydrozimtaldehyd bestimmt verschieden ist.

Diese Thatsache wies darauf hin, dass der Terecuminaldehyd die Konstitution des p-Methylhydratropaaldehyds haben müsse, da seine

---

[1]) W. v. Miller u. Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1075 u. ff.

[2]) Vgl. Armstrong u. Miller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 2259.

[3]) Vgl. W. v. Miller u. Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1082.

charakteristischen Aldehydreaktionen[1]) die Auffassung als Keton ausschlossen. Dann war aber zu erwarten, dass die Säure, deren Bildung bei der Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd Richter und Schüchner andeuten, die noch unbekannte p-Methylhydratropasäure sein würde, und es war daher von Interesse, die thatsächliche Bildung dieser Säure nachzuweisen.

Richter und Schüchner geben nicht näher an, wie sie die Oxydation mit Silberoxyd ausgeführt haben, sondern erwähnen nur, dass die Einwirkung desselben auf den Aldehyd selbst bei Gegenwart von Natronlauge schwierig erfolgt. Von anderen Aldehyden her war W. v. Miller und Rohde aber bekannt, dass man bei dieser Reaktion, zur Erzielung guter Resultate, die alkoholische Lösung der Aldehyde mehrere Tage mit dem Silberoxyd kochen muss.

Dieses Verfahren bewährte sich auch hier und lieferte in befriedigender Ausbeute eine nach der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ zusammengesetzte Säure, welche sich durch ihren bei 40 bis 41° liegenden Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften prägnant von der (in reinem Zustande) bei 116° schmelzenden p-Methylhydrozimtsäure[2]) verschieden zeigte. Aus den gleichen Gründen und dem wiederholt erbrachten Nachweis eines p-Methyls im Terecuminaldehyd war aber auch eine Identität mit einer der beiden Cuminsäuren ausgeschlossen, und es folgte also mit Sicherheit, dass die erhaltene Säure und der ihr zu Grunde liegende Terecuminaldehyd p-Methylhydratropasäure und p-Methylhydratropaaldehyd sind.

In sehr interessanter Weise ist bald darauf die Entstehung von p-Methylhydratropasäure aus dem Terecuminaldehyd von Errera[3]) nachgewiesen worden.

Derselbe verfuhr dabei so, dass er den in bekannter Weise aus Cymol dargestellten Aldehyd, dessen Identität mit dem von Richter und Schüchner erhaltenen Aldehyd er bestätigt, in sein Oxim verwandelte, dieses nach V. Meyer durch Wasserabspaltung in das zugehörige Nitril überführte und nun dieses verseifte. Die hiebei er-

---

[1]) Vgl. Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 261; Richter u. Schüchner, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 1934 u. W. v. Miller u. Rohde, ebenda **23**, 1076.

[2]) Young, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1897. v. Gerichten gibt für die p-Methylhydrozimtsäure den Schmelzpunkt 103° an (vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **11**, 1719), Kröber, Ber. **23**, 1033, den Schmelzpunkt 120°.

[3]) Gazz. chim. ital. [1891] **21**, 78 u. ff. Ref. Jahresber. f. Chem. [1891, I], 754, sowie Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 212 c.

haltene Säure zeigte sich identisch mit der von W. v. Miller und Rohde mittels Silberoxyd erhaltenen Säure. Zugleich war ferner auf diesem Wege ein neuer Beweis gegeben, dass der Terecuminaldehyd Etards ein Aldehyd und kein Keton ist, da ein solches jener Umwandlung unfähig gewesen wäre.

So lange man im Cymol eine normal konstituierte Propylgruppe annahm, setzte die Entstehung des Hydratropaaldehyds aus diesem Kohlenwasserstoff eine Umlagerung der Propylgruppe in die Isopropylgruppe voraus, und es musste unter diesen Umständen auffallen, dass sich das Propylbenzol nicht entsprechend verhalten hatte. Noch ehe indessen W. v. Miller und Rohde dieser Frage näher treten konnten, war die bekannte, allgemeines Aufsehen erregende Abhandlung von Widmann[1]) erschienen, in welcher derselbe nachweist, dass das Cymol keine normale Propylgruppe, sondern die Isopropylgruppe enthält, und damit war dem verschiedenen Verhalten des Propylbenzols und Cymols alles Befremdende genommen. Die Entstehung des p-Methylhydratropaaldehyds aus Cymol erscheint nun als die nach Etard normalerweise vorauszusetzende Reaktion, und die Differenz im Verhalten des Cymols und Propylbenzols verwischt sich bis auf die das Prinzip der Reaktion nicht berührende Thatsache, dass der Angriff des letzteren infolge der grossen Reaktionsfähigkeit der α-Methylengruppe an dieser, statt an der endständigen Methylgruppe erfolgt.

Aber noch in einer weiteren Beziehung zeigt sich die prinzipielle Analogie im Verhalten des Cymols und Propylbenzols. Aus dem mit Natriumbisulfit nicht kombinierbaren Oel, welches neben dem p-Methylhydratropaaldehyd entsteht (vgl. oben p. 287), hatten nämlich W. v. Miller und Rohde ein im wesentlichen zwischen 220 bis 226° siedendes Keton isolieren können, das sie auf Grund einer Analyse Erreras, der das nämliche Produkt erhalten hatte und ihnen in der Untersuchung desselben zuvorgekommen war[2]), für das p-Tolyläthylketon gehalten hatten[3]). Dieses Produkt erwies sich nun bei einer späteren Untersuchung des italienischen Forschers als p-Tolylmethylketon[4]); es war also ganz wie beim Propylbenzol neben den normaler-

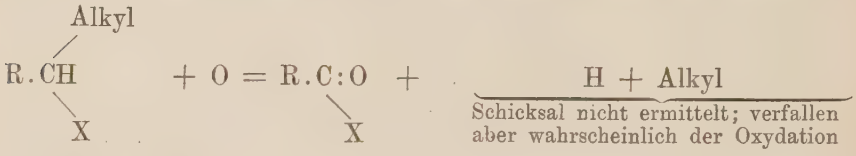
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 439 u. ff.

[2]) Vgl. Gazz. chim. ital. 1889, 528 u. ff. Ref. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 58 c.

[3]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1077.

[4]) Errera, Gazz. chim. ital. [1891] **21**, 89 u. ff., sowie 94 u. ff. Ref. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 213 c.

weise vorauszusetzenden Produkten ein Spaltungsprodukt entstanden, dessen Bildung sich hier wie dort summarisch durch das Schema:



ausdrücken lässt[1]).

In ganz entsprechender Weise, wie das Cymol, verhält sich nach W. v. Miller und Rohde das Isopropylbenzol[2]), sofern dasselbe unter den beim Cymol eingehaltenen Bedingungen Hydratropaaldehyd und Acetophenon ergibt. Es kann daher kaum einem Zweifel unterliegen, dass auch das m-Isocymol, welches Werner Kelbe[3]) eine Reihe von Jahren zuvor, unter dem Eindruck der ersten falschen Angaben Etards über die Einwirkung des Chromylchlorids auf Cymol, in das m-Isocuminol hatte überführen wollen, trotz der von Kelbe behaupteten Nichtbildung aldehydischer Produkte unter passend ausgewählten Bedingungen dem Cymol entsprechend reagieren und m-Methylhydratropaaldehyd (und m-Tolylmethylketon) liefern wird.

Kelbe gibt an, dass die Zersetzung des normal aus dem m-Isocymol und Chromylchlorid entstandenen Niederschlages durch Wasser unter starker Verharzung verlaufen sei, und man darf daher wohl annehmen, dass die Nichtauffindung des m-Methylhydratropaaldehyds seitens Kelbes darin begründet ist, dass dieser Aldehyd leicht verharzt; andererseits ist es keineswegs unwahrscheinlich, dass das heuartig riechende Oel, welches Kelbe erhalten hat, trotz des erheblich zu niedrigen Kohlenstoffgehaltes m-Tolylmethylketon war, denn da die Rohprodukte der Etardschen Reaktion gewöhnlich mit chlorhaltigen Substanzen vermengt sind, und Kelbe sein Produkt nur unvollkommen gereinigt hatte, so ist es ganz natürlich, dass er einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt fand.

Ausser dem Propylbenzol, Cymol und Isopropylbenzol haben W. v. Miller und Rohde auch noch das Aethylbenzol der Einwirkung von Chromylchlorid unterworfen[4]). Nach ihren Erfahrungen beim Pro-

[1]) R bedeutet den aromatischen Rest, X entweder Wasserstoff, wie im Propylbenzol, oder Methyl, wie im Cymol.

[2]) Vgl. W. v. Miller u. Rohde, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 1357 u. ff.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **210**, 58 u. ff.

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1078.

pylbenzol erwarteten sie hiebei die Bildung von Acetophenon und Benzaldehyd, während Etard[1]) angibt, Phenyläthylaldehyd erhalten zu haben. Thatsächlich wird dieser auch gebildet, was auffällig ist, wenn man bedenkt, dass beim Propylbenzol der korrespondierende Hydrozimtaldehyd nicht nachgewiesen werden konnte. Indessen lässt sich diese Abweichung vielleicht dadurch erklären, dass im Aethylbenzol der Zutritt des Chromylchlorids zur α-Methylengruppe weniger leicht erfolgen kann, wie bei der länger ausgedehnten Seitenkette des Propylbenzols, so dass aus diesem Grunde, trotz der grösseren Reaktionsfähigkeit der α-Methylengruppe, auch die endständige Methylgruppe angegriffen wird.

Neben Phenyläthylaldehyd fanden W. v. Miller und Rohde, ganz wie sie vorausgesetzt hatten, Benzaldehyd und Acetophenon, die Etard beide übersehen hat. Auch hier vollzieht sich also ausser der normalen Reaktion die in allen vorigen Fällen beobachtete Spaltung des Kohlenwasserstoffmoleküls, die oben[2]) summarisch durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} & \text{Alkyl} \\ & / \\ \text{R.CH} & \\ & \backslash \\ & \text{X} \end{matrix} \quad + \text{O} = \begin{matrix} \text{R.C:O} \\ \backslash \\ \text{X} \end{matrix} \quad + \quad \underbrace{\text{H} + \text{Alkyl}}_{\substack{\text{verfallen vermutlich} \\ \text{der Oxydation}}}$$

ausgedrückt worden ist.

Die im vorstehenden niedergelegten Erfahrungen genügen, um zu der Ueberzeugung zu kommen, dass auch beim Diäthylbenzol[3]) und Amyltoluol[4]) kompliziertere Verhältnisse herrschen, als Etard annimmt, und dass, wenn wirklich die von demselben signalisierten Aldehyde in diesen Fällen entstehen, zum mindesten daneben auch noch die entsprechenden Ketone und Spaltaldehyde gebildet werden.

Aber auch bei den Terpenkohlenwasserstoffen dürften die Verhältnisse komplizierter sein, wie Etard glaubt.

Nach seinen Versuchen[5]) entstehen hier ebenfalls primär Additionsprodukte von der normalen Zusammensetzung $[X + 2\,CrO_2Cl_2]$, die dann bei der Zersetzung mit Wasser die korrespondierenden Aldehyde

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 246 u. ff.
[2]) Siehe p. 290.
[3]) Vgl. Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 254 u. ff.
[4]) Etard, Compt. rend. [1883, II] **97**, 910.
[5]) Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 281.

liefern sollen. Jedoch konnten Henderson und Smith [1]), welche im Anschluss an Etards Angaben die Einwirkung von Chromylchlorid auf Pinen studiert haben, in diesem Falle statt des erwarteten Aldehyds nur ein kompliziert zusammengesetztes chlor- und sauerstoffhaltiges Oel erhalten, das sich weder mit Natriumbisulfit, noch mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin kombinieren liess.

Dem stehen allerdings wiederum spätere Angaben Etards [2]) entgegen, wonach derselbe aus Rechtsterebenten (Rechtspinen) und Kamphen gut charakterisierte Aldehyde von der Formel $C_{10}H_{14}O$ erhielt, von welchen namentlich der Aldehyd aus Kamphen, welcher einen kampferähnlichen Körper vom Schmelzpunkt 67° darstellt, dadurch scharf definiert ist, dass er bei der Oxydation an der Luft in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$ übergeht. Indessen repräsentiert die Aldehydbildung auch hier gewiss nicht die einzige Richtung, in welcher sich die Einwirkung des Chromylchlorids vollzieht, sondern man wird bei weiteren Versuchen zweifellos auch Ketone und Produkte einer chlorierenden Einwirkung des Chromylchlorids auffinden [3]).

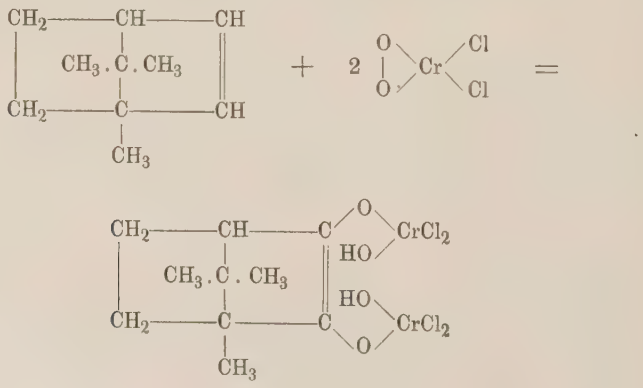
---

[1]) Henderson u. Smith, Journ. chem. soc. 1889 I, 45. Ref. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **22**, 136 c.

[2]) Compt. rend. **116**, 434 bis 436. Ref. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 232.

[3]) In einer dem Verfasser dieser Studie erst nach Abschluss derselben zugänglich gewordenen Abhandlung von Bredt und Jagelki, Ann. **310**, 112 [1900] haben diese Forscher nachgewiesen, dass dem sogenannten Kamphenaldehyd Etard's nicht die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$, sondern die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Die Bildung dieses Aldehyds deuten Bredt und Jagelki so, dass sich das Chromylchlorid an das Kamphen im Sinne der Formel:



Interessante Versuche zur Erweiterung der Etardschen Reaktion haben Burcker[1]) und Weiler[2]) gemacht.

Was zunächst die Untersuchungen Burckers anbetrifft, so handelt es sich bei denselben um die Anwendung der Etardschen Reaktion auf fettaromatische Ketone.

Werden dieselben in einer Lösung in Schwefelkohlenstoff oder besser in Chloroform der Einwirkung von Chromylchlorid unterworfen, so entstehen nach Burcker in regulärer Weise Additionsprodukte der Form: $[X + 2CrO_2Cl_2]$, die dann bei der Zersetzung mit Wasser Ketoaldehyde geben.

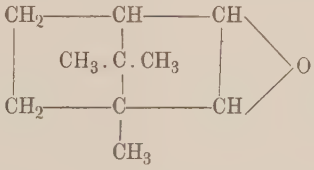
Auf diesem Wege hat Burcker aus Phenylpropylketon Benzoylpropionaldehyd erhalten und auch versucht, Acetophenon zu Benzoylformaldehyd zu oxydieren. Im letzteren Falle vermochte er aber den Verlauf der Reaktion noch nicht zu übersehen und hat sich daher begnügt, festzustellen, dass die Zersetzung des primär gebildeten Additionsproduktes mit Wasser eine bei etwa 0° erstarrende Substanz von acetophenonähnlichem, aber zugleich stechendem Geruch gibt, welche auf ammoniakalische Silberlösung kräftig reduzierend wirkt.

---

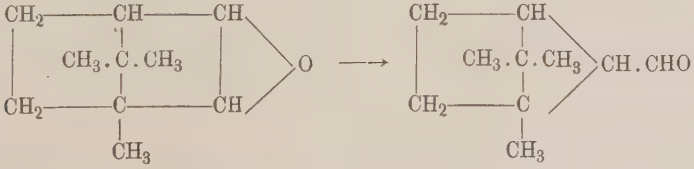
anlagert, worauf dann, bei der Zersetzung mit Wasser, welche nach der Gleichung:

$$3[C_{10}H_{16}.2(CrO_2Cl_2)] + 3H_2O = 3C_{10}H_{16}O + 2CrCl_3 + 4CrO_3 + 6HCl$$

erfolgt, in einer vorläufig allerdings nicht recht durchsichtigen Weise zunächst ein äthylenoxydartiges Zwischenprodukt von der Form:



entstehen soll, das dann unter Umlagerung in den Aldehyd übergeht:



Den Namen des entstehenden Aldehyds ändern Bredt und Jagelki aus Kamphenaldehyd in Kamphenilanaldehyd um, da der Aldehyd gesättigt ist.

[1]) Burcker, Ann. chim. phys. [5] **26**, 469 u. ff.

[2]) Weiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1050 u. ff.

Benzoylformaldehyd ist später von H. v. Pechmann [1]) erhalten worden, indem er auf Isonitrosoacetophenon eine konzentrierte Lösung von Natriumbisulfit hat einwirken lassen und das wahrscheinlich [2]) nach der Formel:

$$C_6H_5.CO.CH \begin{matrix} -N.SO_3Na \\ \dot{S}O_3Na\,\dot{H} \end{matrix}$$

zusammengesetzte Reaktionsprodukt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt hat:

$$C_6H_5.CO.CH \begin{matrix} -N.SO_3Na \\ \dot{S}O_3Na\,\dot{H} \end{matrix} + 2SO_4H_2 + 2H_2O =$$

$$C_6H_5.CO.\overset{OH}{\underset{OH}{CH}} + \overset{H}{\underset{NH_4}{SO_4}} + 2\overset{H}{\underset{Na}{SO_4}} + SO_2.$$

Der auf diese Weise erhaltene Aldehyd tritt für gewöhnlich in Form eines bei 73° schmelzenden, wohl krystallisierenden Hydrates auf, das sich immer bildet, wenn der wasserfreie Aldehyd, den man durch Destillation des Hydrates im luftverdünnten Raum als glasartig erstarrende Masse erhält, mit Wasser oder auch nur der Feuchtigkeit der Luft in Berührung kommt.

Hienach wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Produkt von Burcker grösstenteils aus regeneriertem Acetophenon bestand, dem Benzoylformaldehyd nur als ganz zurücktretendes Nebenprodukt beigemischt war, und wenn es nach der Beschreibung Burckers auch gewährleistet erscheint, dass die Bildung des Benzoylpropionaldehyds aus Phenylpropylketon glatter verläuft, so wird man doch der Ansicht sein dürfen, dass auch in diesem Fall die Zersetzung des primären Additionsproduktes durch Wasser nur teilweise im Sinne der Aldehydbildung verläuft.

Die oben erwähnten Weilerschen Arbeiten behandeln, soweit sie an dieser Stelle in Betracht kommen, die Einwirkung des Chromylchlorids auf Kohlenwasserstoffe vom Typus des Diphenylmethans und Dibenzyls, bei denen a priori vorausgesetzt werden kann, dass sich der Angriff des Chromylchlorids auf die Methylengruppen richtet, welche die aromatischen Reste zusammenhalten.

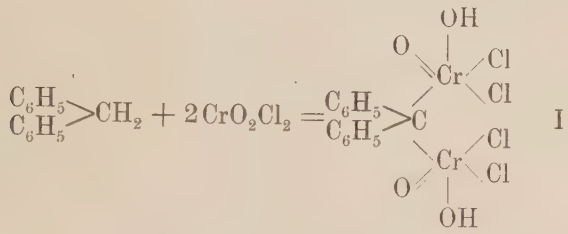
Am reinsten tritt diese Reaktion beim Diphenylmethan ein,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **20**, 2904 u. **22**, 2556.

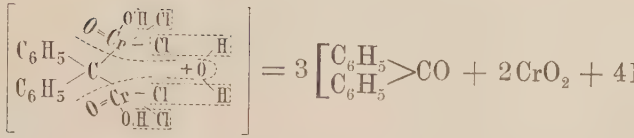
[2]) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **20**, 2539 u. ff.

welches in nahezu quantitativer Ausbeute Benzophenon liefert[1]), wie es die nachfolgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:



I

und



II.

Ist dagegen ausserdem noch eine Methylgruppe vorhanden, wie im p-Tolylphenylmethan, so bildet sich neben dem Keton auch eine kleine Menge des dem Kohlenwasserstoff entsprechenden Aldehyds[2]).

Komplizierter liegen die Verhältnisse beim Dibenzyl, indem hier bei der Zersetzung des primär entstandenen Chromylchloridniederschlages durch Wasser ausser dem normalerweise zu erwartenden Desoxybenzoïn noch Benzoïn und Benzil, sowie als Spaltungsprodukte Benzaldehyd und Benzophenon auftreten[3]). Indessen ist gerade diese Reaktion von Interesse, weil die Bildung von Benzoïn und Benzil klar beweist, dass der Angriff des Chromylchlorids bei Kohlenwasserstoffen nicht auf einen Punkt eines Kohlenwasserstoffmoleküls beschränkt zu sein braucht, wie Etard glaubt[4]), sondern gleichzeitig an verschiedenen Kohlenstoffatomen desselben erfolgen kann.

Diese Erkenntnis legt es nahe, auch die unter dem Einfluss des Chromylchlorids stattfindenden Spaltungsvorgänge auf eine ähnliche komplexe Wirkungsweise des letzteren zurückzuführen.

---

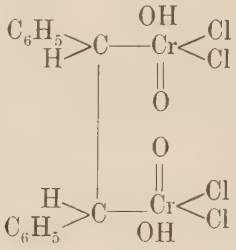
[1]) Weiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1051 u. 1053.

[2]) Siehe oben p. 279, sowie die mittlerweile noch erschienene Mitteilung von Weiler über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Pentamethyldiphenylmethan, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **33**, 343.

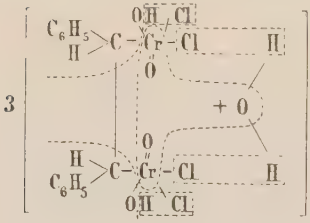
[3]) Weiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1051 u. 1054.

[4]) Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 265.

So könnte man sich beispielsweise denken, dass die Bildung des Benzaldehyds aus Dibenzyl dadurch zu stande kommt, dass primär ein Additionsprodukt von der Form:



entsteht, das dann mit Wasser im Sinne der Gleichung:

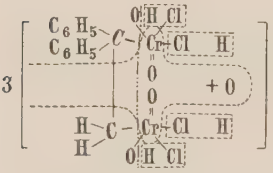


$$= 6\,C_6H_5\!>\!\underset{H}{}\!>\!C = O + 3\,Cr_2O_3 + 12\,HCl =$$

$$6\,C_6H_5\,.\,CHO + 2\,Cr_2Cl_6 + Cr_2(OH)_6 + 3\,H_2O$$

zerfällt.

Benzophenon könnte in ähnlicher Weise aus Dibenzyl entstehen, indem letzteres zunächst eine Umlagerung in asymmetrisches Diphenyläthan erfährt[1]), dessen Additionsprodukt mit Chromylchlorid sich sodann mit Wasser im Sinne der Gleichung:



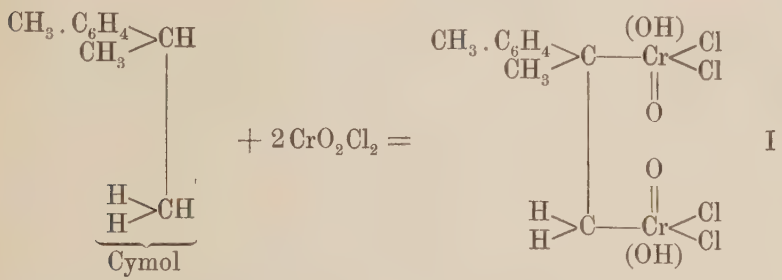
$$= 3\,\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!CO + 3\,CH_2O + 3\,Cr_2O_3 + 12\,HCl \text{ etc.}$$

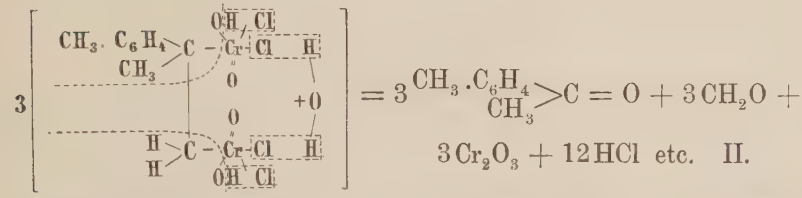
zersetzt.

Endlich lassen sich auch die oben summarisch formulierten Spaltungsvorgänge beim Propylbenzol, Aethylbenzol und Cymol von diesem Standpunkte aus zur Darstellung bringen, und es sei zu diesem Zweck hier noch das Schema für die Bildung des p-Tolylmethylketons aus Cymol gegeben:

---

[1]) Vgl. Weiler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **32**, 1052.





Etard selbst hat nur in einem Falle Spaltung einer Kohlenstoffkette als Endprodukt der Einwirkung von Chromylchlorid konstatiert, nämlich beim Anethol[1]), das nach Perkin jun.[2]) die Konstitution: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH=CH\,.\,CH_3\ (p) \\ OCH_3\ (p) \end{matrix}$ hat. Gerade bei diesem Beispiel hat er es aber vermieden, näher auf den Verlauf der Reaktion einzugehen, und gibt nur an, dass auch hier primär ein chromhaltiger Niederschlag entsteht, dessen Zersetzung durch Wasser Anisaldehyd entstehen lässt.

Ist in den der Einwirkung des Chromylchlorids unterworfenen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Derivaten derselben keine fette Gruppe als Seitenkette oder Zwischenglied vorhanden, wie in den vorbetrachteten Fällen, so richtet sich der Angriff des Chromylchlorids gegen den aromatischen Kern selbst und es entsteht ein Chinon.

Im Prinzip ist dies schon von Carstanjen festgestellt worden, welcher, wie oben mitgeteilt worden ist, Benzol, Naphtalin und Anthracen der Einwirkung von Chromylchlorid unterworfen hat. Während aber Carstanjen annahm, dass die Chinonbildung von einer vorausgehenden Chlorierung abhängig ist, und eine Bestätigung dieser Voraussetzung in dem Umstande fand, dass er bei seinen Versuchen chlorierte Chinone erhielt, vermochte Etard zu zeigen, dass die Chinonbildung in einer prinzipiell sehr ähnlichen Weise erfolgt, wie die Bildung

[1]) Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 283.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **13**, 145; vgl. ferner Klages, ebenda **32**, 1436 u. ff.

von Aldehyden und Ketonen aus den Homologen des Benzols, so dass eine gleichzeitige Chlorierung, wie bei den Versuchen von Carstanjen, oder dem p-Bibrombenzol (vgl. weiter unten p. 300), sekundären Einflüssen zugeschrieben werden muss.

Massgebend für diese Auffassung sind die Ergebnisse, welche Etard beim Benzol erhalten hat[1]).

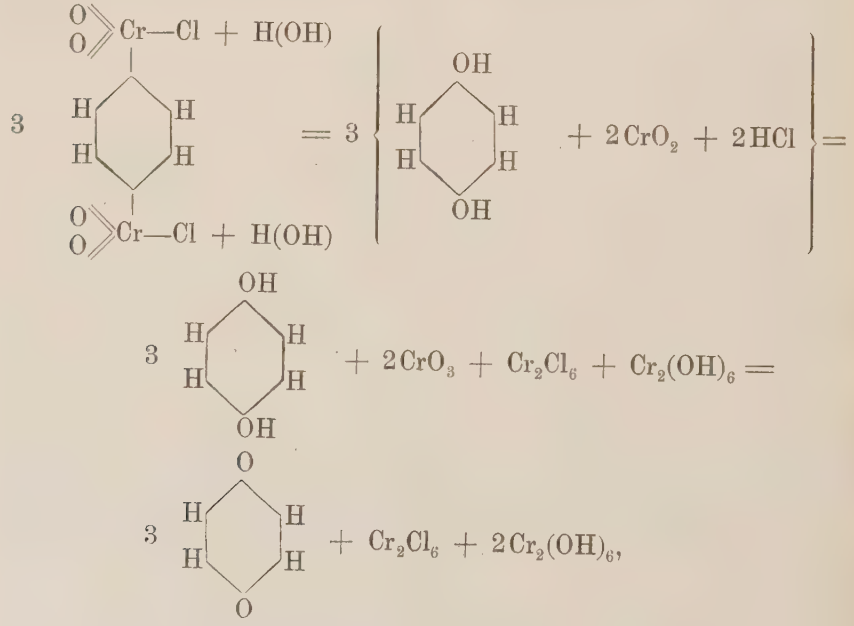
Dasselbe reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig mit Chromylchlorid. Erhitzt man aber überschüssiges Benzol (4 T.) mit Chromylchlorid (1 T.) zum Sieden, so beginnt sich unter Salzsäureentwickelung alsbald ein brauner Niederschlag abzuscheiden, während sich die Reaktionsflüssigkeit allmählich vollständig entfärbt.

Der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $[C_6H_4 . 2CrO_2Cl]$ und geht mit Rücksicht auf die Salzsäureentwickelung, welche seine Bildung begleitet, offenbar aus einem Additionsprodukt $[C_6H_6 + 2CrO_2Cl_2]$ hervor. Behandelt man ihn mit Wasser, so wird er zerlegt und es entsteht Chinon, Chromchlorid und Chromoxydhydrat.

Die Gleichung:

$$3\,[C_6H_4 . 2CrO_2Cl] + 6H_2O = 3C_6H_4O_2 + Cr_2Cl_6 + 2Cr_2(OH)_6,$$

welche diesen Prozess zum Ausdruck bringt, lässt sich aufgelöst, wie folgt, schreiben:



[1]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 268 u. ff.

woraus ersichtlich ist, dass als Zwischenstufe der Chinonbildung die Bildung von Hydrochinon angenommen werden kann. Die grosse Oxydationsfähigkeit des gebildeten Hydrochinons ist indessen offenbar die Veranlassung, dass dasselbe auf Kosten der nascierenden Chromsäure sofort zu Chinon oxydiert wird, und so entsteht als Endprodukt: Chinon, Chromoxydsalz und Chromhydroxyd, während die Chromsäure in diesem Falle völlig zu Chromoxyd reduziert wird[1]).

Vergleicht man diesen Reaktionsverlauf mit der oben betrachteten Bildung der Aldehyde und Ketone aus den Benzolhomologen, so erscheint der Unterschied zwischen beiden Fällen darauf beschränkt, dass die beiden Moleküle Chromylchlorid, welche sich mit dem Benzol verbinden, infolge des tertiären Charakters der Methingruppen an zwei verschiedene, im gegebenen Falle in p-Stellung befindliche Kohlenstoffatome herantreten. Der ganze übrige Verlauf ist bei beiden Prozessen so gleichartig, als es unter den gegebenen Verhältnissen überhaupt möglich ist, und es ist somit die Chinonbildung nichts anderes, als ein Spezialfall des oben betrachteten Prozesses der Aldehyd- und Ketonbildung, welcher von einer etwa noch ausserdem erfolgenden Chlorierung ganz unabhängig verläuft.

In ganz entsprechender Weise, wie Chinon aus Benzol, soll nach Etard aus Nitrobenzol Nitrochinon und aus Nitrotoluol Nitrotoluchinon entstehen[2]).

Dass letzteres nicht der Fall ist, sondern dass das vermeintliche Nitrotoluchinon Etards nichts anderes war, wie p-Nitrobenzoësäure, wurde bereits oben (p. 276) gesagt; desgleichen dass p-Nitrotoluol unter passend gewählten Bedingungen ganz normal im Sinne der Aldehydbildung reagiert.

Aber auch bezüglich des Nitrochinons aus Nitrobenzol hat sich Etard getäuscht. Nach Untersuchungen von Henderson und Campbell[3]) ist nämlich das von ihm als Nitrochinon beschriebene Produkt ebenfalls nichts anderes als p-Nitrobenzoësäure, deren Bildung einer im gewöhnlichen Nitrobenzol häufig vorhandenen Beimengung von Nitrotoluol zuzuschreiben ist. Wahres Nitrochinon entsteht dagegen nach den übereinstimmenden Angaben von Richter[4]), Hender-

[1]) Vgl. Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 270 u. 279.

[2]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 272 bis 277, sowie Compt. rend. [1877, I] **84**, 391 u. 614.

[3]) Henderson u. Campbell, Journ. chem. soc. [1890, I], 253 u. ff. Ref. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **23**, III, 497.

[4]) Richter, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **19**, 1060.

son und Campbell[1]) und Friedländer[2]) aus Nitrobenzol nicht, und es scheint, dass der aus dieser Substanz und Chromylchlorid bei geeignetem Operieren entstehende Niederschlag bei der Zersetzung mit Wasser lediglich Nitrobenzol regeneriert.

Die übrigen Substanzen, welche Etard im Anschluss an die vorbenannten Verbindungen noch bespricht, sind Brombenzol, p-Bibrombenzol, Naphtalin und Anthracen, jedoch enthalten seine bezüglichen Mitteilungen wenig mehr als die Thatsache der Chinonbildung selbst[3]).

Verdächtig ist, dass er die Farbe des aus Brombenzol angeblich erhaltenen Bromchinons, welches bei 88° schmelzen soll, als weiss angibt[4]), interessant die Thatsache, dass beim p-Bibrombenzol ausser der Chinonbildung gleichzeitig eine Chlorierung erfolgt, so dass unter dem Einfluss der von Etard bei der Isolierung des gebildeten organischen Reaktionsproduktes benützten Natronlauge Chloranilsäure als schliessliches Endprodukt resultierte[5]).

Bezüglich des Naphtalins und Anthracens gibt Etard an, dass die Produkte, welche durch Zersetzung der primär gebildeten Verbindungen dieser Kohlenwasserstoffe mit Chromylchlorid entstehen und sich durch ihr allgemeines Verhalten als Chinon charakterisieren, nur schwierig frei von Chrom zu erhalten sind[6]). Bestimmte Angaben über diese Produkte aber macht er nicht, so dass sich nicht beurteilen lässt, welcher Art die Komplikationen sind, die hier anscheinend eingetreten waren.

Dass Etard auch aus o- und p-Kresol, deren Verhalten gegen Chromylchlorid er an anderer Stelle bespricht[7]), Substanzen von Chinoncharakter erhalten haben will, wurde schon erwähnt (p. 261). Entsprechend deutet er ein Produkt aus Phenetol[8]). Ferner sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass er angibt, aus Phenol, welches nach Carstanjen durch Chromylchlorid in Tri- und Tetrachlorchinon übergeführt wird, Hydrochinonäther: $C_6H_4<\overset{OHHO}{O}>C_6H_4$ erhalten zu haben[9]).

---

[1]) Henderson u. Campbell, l. c.

[2]) Friedländer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **28**, 1387.

[3]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 277 u. 278, sowie Compt. rend. [1877, I] **84**, 616 u. 617.

[4]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 278.

[5]) Vgl. Ann. chim. phys. [5] **22**, 277, sowie Compt. rend. [1877, I] **84**, 616.

[6]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 278, sowie Compt. rend. [1877, I] **84**, 617.

[7]) Compt. rend. [1883, II] **97**, 911.

[8]) Compt. rend. [1883, II] **97**, 909.

[9]) Vgl. oben, sowie Compt. rend. [1877, I], 392 u. Ann. chim. phys. [5] **22**, 283.

Nur spärlich sind die Mitteilungen, welche Etard über das Verhalten von Chromylchlorid gegen Körper der Fettreihe macht.

Von diesen wurde schon erwähnt seine Notiz über den Essigester (vgl. oben p. 260), sowie seine Untersuchungen über das Verhalten des Chromylchlorids gegen Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, die wegen der Verwendung dieser Substanzen als Verdünnungsmittel des Chromylchlorids schon früher das Interesse in Anspruch nahmen.

Es bleiben daher nur noch zu betrachten Etards Untersuchungen über die Einwirkung des Chromylchlorids auf fette Kohlenwasserstoffe[1]).

Die Reaktion des Chromylchlorids mit fetten Kohlenwasserstoffen verläuft sehr energisch, so dass es nötig ist, zu kühlen und einen grossen Ueberschuss von Kohlenwasserstoff zu nehmen. Ferner ist es für einen glatten Verlauf der Reaktion erforderlich, die Zugabe des Chromylchlorids allmählich zu bewerkstelligen und so zu regulieren, dass die Flüssigkeit entfärbt ist, bevor eine neue Portion Chromylchlorid hinzugefügt wird. Operiert man in dieser Weise, so scheiden sich nach Etards Angaben braune Niederschläge von der Zusammensetzung $[X + 2CrO_2Cl_2]$ ab, welche beim Erhitzen auf ca. 110° unter explosionsartigen Erscheinungen Salzsäure abspalten und durch Wasser in lebhafter Reaktion zersetzt werden. Im Unterschied zu den Produkten der aromatischen Reihe sind aber die bei der Zersetzung mit Wasser entstehenden organischen Spaltprodukte, welche wahrscheinlich Ketone sind, stets chloriert.

Was die speziellen Ergebnisse Etards anbetrifft, so sind dieselben zwar in vieler Beziehung unvollständig und unsicher, zeigen jedoch, dass die Ausdehnung seiner Reaktion auf fette Kohlenwasserstoffe interessant und lohnend ist.

So erhielt Etard aus Petroleumhexan[2]) neben Spuren einer nicht näher charakterisierten Fettsäure und etwas Hexylchlorid eine mit Natriumbisulfit kombinierbare Verbindung von der Formel $C_6H_{11}OCl$, welche seiner Ansicht nach ein Keton ist.

Petroleumpentan[3]) gab ihm eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung C_5H_9OCl, die er ursprünglich als Monochlorisobutyl-

---

[1]) Vgl. Compt. rend. [1877, I] **84**, 127, 951 u. ff. u. Ann. chim. phys. [5] **22**, 282.

[2]) Vgl. Compt. rend. [1877, I] **84**, 127, 951 u. Ann. chim. phys. [5] **22**, 282.

[3]) Compt. rend. [1877, I] **84**, 952.

keton von der Form $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ aufgefasst hat, später[1]) aber ohne ersichtlichen Grund für einen Aldehyd erklärt.

Die nämliche Verbindung glaubt er aus dem Chlorid des inaktiven Amylalkohols: $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ erhalten zu haben, und er zieht daraus den Schluss, dass dem Petroleumpentan die Konstitution $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ zukommt[2]).

Endlich erhielt er aus Heptan[3]) eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_{13}OCl$, deren übereinstimmendes Verhalten mit den beiden niederen Homologen darauf hinweist, dass die Einwirkung des Chromylchlorids auf die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} eine ebenso typisch verlaufende Reaktion ist, wie die Einwirkung des Chromylchlorids auf die Benzolhomologen.

[1]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 282.
[2]) Compt. rend. [1877, I] **84**, 952.
[3]) Compt. rend. [1877, I] **84**, 953.

Die Chemie des Thoriums.

Von

Dr. J. Koppel, Berlin.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit soll eine Uebersicht geben über den heutigen Stand unserer Kenntnisse von der Chemie des Thoriums, und zwar habe ich versucht, das Material nach Möglichkeit vollständig zusammenzustellen.

Mit Absicht habe ich stets auch ältere Angaben und solche, die mit den allgemein herrschenden Anschauungen nicht in Einklang stehen, aufgenommen. Die letzteren berücksichtigte ich deswegen, weil ich es für zweckmässig halte, dass zusammenfassende Darstellungen, wie die vorliegende, nicht einseitig von Theorieen beherrscht werden, die dem Wechsel unterworfen sind, und unter deren Einfluss das Bild der Thatsachen verzerrt werden könnte. Die ersteren vermögen vielfach neue Anregungen zu geben und vor der Wiederholung unfruchtbarer Versuche zu schützen. Ausserdem aber glaube ich, dass Verständnis und kritische Würdigung der Forschungsergebnisse erleichtert werden, wenn man ihre historische Entwickelung überblickt.

Wie bereits der Titel andeutet, habe ich mich auf „die Chemie des Thoriums“ beschränkt; das naheliegende Gebiet der „Technologie des Gasglühlichtes“ wurde nur ab und zu flüchtig betreten, wenn es für das behandelte Thema notwendig und fördernd war. — Dagegen hielt ich es für angebracht, sowohl für die Technologie des Gasglüh-

lichtes, wie auch für den mineralogischen Teil auf die wichtigste Litteratur hinzuweisen, um eine schnelle Orientierung über diese Gebiete zu ermöglichen.

Hierdurch hoffe ich es erreicht zu haben, dass wenigstens der auf das Thorium bezügliche Litteraturnachweis einigen Anspruch auf Vollständigkeit besitzt[1]).

Uebersicht über die Geschichte des Thoriums und seiner Verbindungen.

Bei der Untersuchung eines Gadolinits von Korarfvet sowie eines Minerales von Finbo im Jahre 1817 glaubte Berzelius (1) eine bis dahin unbekannte Erde gefunden zu haben, die in ihrem Verhalten manche Aehnlichkeit mit dem Zirkon aufwies. Er benannte sie nach dem skandinavischem Gotte Thor „Thorine". Bei der näheren Untersuchung dieses Körpers stellte sich später (1824) jedoch heraus, dass die vermeintlich neue Erde nichts anderes gewesen war als basisch phosphorsaure Yttererde (2), und so verschwand die „Thorine" zunächst auf kurze Zeit wieder aus der Litteratur.

Als dann einige Jahre später (1828) Berzelius ein Mineral von der Insel Löv-ön (nahe bei Brevig, Norwegen) untersuchte, entdeckte er in diesem eine dem Zirkon sehr ähnliche neue Erde, deren Metall er nunmehr Thorium nannte, während das Mineral selbst den Namen Thorit erhielt (3). Die Verbindungen des Thoriums wurden von Berzelius selbst eingehend untersucht. — Im Jahre 1851 glaubte Bergemann (9) in einem wegen seiner Farbe Orangit genannten Mineral (10) ein neues Oxyd gefunden zu haben, und er erteilte dem zu Grunde liegenden Metall den Namen „Donarium". Bereits im folgenden Jahre aber wies Damour (11) nach, dass das vermeintlich neue Element nichts anderes wäre als Thor, und dass das „Donaroxyd" ein durch Blei und Uran verunreinigtes Thoroxyd wäre. Zu demselben Resultate kam Berlin (12, 14) und ebenso später Delafontaine (21). Auch Bergemann (13) selbst erkannte bald die Identität seines Donariums und des Thoriums.

Noch einmal, im Jahre 1862, wurde das Thorium verkannt und als neues Element angesprochen. Bahr (20) fand in einem Mineral von Rönsholm eine Erde, die mit der Thorerde allerdings eine gewisse

[1]) Die im Text vorhandenen eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das entsprechende Citat des Litteraturnachweises.

Aehnlichkeit zeigte, die er trotzdem aber als einem neuen Element — Wasium genannt — zugehörig betrachtete. Die Existenz eines eigentümlichen Wasiumoxydes wurde jedoch allgemein nicht anerkannt; Nicklès (23) erklärte es für didym- und terbiumhaltige Yttererde, Delafontaine (22) hielt es für ein Gemisch von Ceritoxyden, während es nach Popp (24) nichts anderes als ein cerhaltiges Yttrium war. Klarheit in diese verworrene Sachlage brachte endlich eine erneute Untersuchung des „Wasiumoxydes" durch Bahr (25), welcher nunmehr (1864) seinen Irrtum erkannte und das hypothetische Wasium für wahrscheinlich identisch mit dem wohlbekannten Thorium erklärte.

Die Chemie des Thoriums und seiner Verbindungen wurde, wie bereits erwähnt, von Berzelius gleich nach der Entdeckung dieses neuen Elementes (1829) gründlich studiert (3). Chydenius (19) vervollständigte diese Forschungen und später revidierte Cleve (29) viele der älteren Angaben. Durch diese, sowie durch eine Reihe kleinerer Untersuchungen war das chemische Verhalten des Thoriums, welches auffallende Eigentümlichkeiten nicht zeigte, einigermassen aufgeklärt, und nur die Frage nach der Wertigkeit des Thoriums blieb zunächst noch streitig. Sie führte zu einer Reihe hervorragender Untersuchungen von Nilson (32, 40, 41, 42, 46, 63, 64), der das Metall eingehend untersuchte, sein Atomgewicht bestimmte und unter Heranziehung aller geeigneten Kriterien die Vierwertigkeit des Thoriums sicherstellte (1882, 1887).

Im übrigen wurde durch eine Reihe von Spezialuntersuchungen bis gegen das Ende der achtziger Jahre die Chemie des Thoriums weiter ausgebaut, wobei auch vielfach das Problem der Trennung der Thorerde von den seltenen Erden bearbeitet wurde.

Da erhielt das Interesse für das Studium des Thoriums einen ganz ungeahnten Aufschwung.

Im Jahre 1885 begann Auer von Welsbach in Wien mit der Anwendung des Thoroxydes zur Herstellung der Glühstrümpfe für sein „Inkandeszenzlicht". (Das erste Patent Auers in Deutschland ist vom Jahre 1885.) Das Auersche Gasglühlicht hatte bekanntlich einen ungeheuren technischen Erfolg, der wesentlich auf die Anwendung des Thoriumoxydes zurückzuführen ist, und die Technik verlangte nun eine weitere eingehende Bearbeitung der Chemie des Thoriums: die alten Verfahren zur Gewinnung der Thorerde aus den Mineralien im reinen Zustande mussten vervollkommnet, neue Methoden mussten aufgefunden werden, und auch die analytische Behandlung der Thorverbindungen erforderte weitere Ausbildung, um die Sicherheit der Resultate zu erhöhen.

Die Methoden zur Isolierung reiner Thorverbindungen wurden von neuem durchforscht von Urbain (1896 bis 1900), Jannasch, Brauner (1898 und 1899), Wyrouboff und Verneuil (1898 und 1899), Kosmann (1897), Chavastelon (1900) und vielen anderen. Die analytischen Methoden förderten Fresenius (1896 und 1897). Hintz und Weber, Glaser, Drossbach, Boudouard, Muthmann (1900) u. s. w.

Die Bedürfnisse der Technik regten dann auch wieder die wissenschaftliche Forschung an, und zahlreiche ältere Probleme, die früher nur gestreift waren, unterzog man von neuem der Untersuchung. Erinnert sei nur an die Arbeiten von Krüss und seinen Schülern (1893 und 1894) über die Sulfide, Phosphate und Vanadate, sowie an die Untersuchungen Jannaschs und seiner Schüler über das Metoxyd, das Chlorid, Bromid etc.

Auch die um die Mitte der achtziger Jahre beginnende Ausbreitung neuer physikalisch-chemischer Theorieen und Methoden gab manche Anregung zu weiterer Forschung auf dem Gebiete der Thoriumchemie; hervorzuheben ist hier die klassische Arbeit Bakhuis-Roozebooms (1890) über die Sulfate des Thoriums, welche Klarheit verbreitete über die komplizierten Verhältnisse der verschiedenen Sulfathydrate, über die 60 Jahre lang völliges Dunkel geherrscht hatte.

Auch die Anwendung der Mittel der modernen Experimentaltechnik förderten vielfach unsere Kenntnisse von den Verbindungen des Thoriums, beispielsweise der elektrische Ofen, in dem Moissan (1896 und 1897) das Carbid des Thoriums darstellte und Troost aus dem natürlichen Thoriumsilikat die Kieselsäure herausdestillierte. —

Besonderes Interesse verdient die in jüngster Zeit erfolgte Entdeckung der Radioaktivität des Thoriums durch Schmidt (1898); Rutherford studierte diese Eigenschaft eingehend und fand sehr eigenartige Verhältnisse, die aber noch durchaus der Klärung bedürfen.

Vorkommen des Thoriums; Charakteristik der Thormineralien.

Das Thorium, welches man gewohnheitsmässig lange Zeit den sogenannten seltenen Erden zuzählte, findet sich im Mineralreiche recht häufig und in nicht unbeträchtlichen Mengen. Diese Thatsache zeigte sich besonders deutlich, als in den neunziger Jahren des 19. Jahrhunderts die sich rapide entwickelnde Gasglühlichtindustrie grosse Quantitäten dieses — früher bedeutungslosen — Materiales verlangte,

und man bei dem eifrigen Suchen darnach zahlreiche neue, ergiebige Lagerstätten auffand.

Die für die Gewinnung der Thorerde hauptsächlich in Betracht kommenden Mineralien sind: Thorit, Orangit und Monazit.

Bisher kennt man hauptsächlich fünf grössere Distrikte, in denen das Vorkommen des Thoriums gewissermassen konzentriert ist. Der am längsten bekannte Distrikt, der zahlreiche thorhaltige Mineralien — wenn auch nicht in besonders grossen Quantitäten — liefert, umfasst Norwegen und Schweden (Arendal, Kragerö, Brewig, Hitterö, Langesund, Bastnaes, Ytterby etc.). Bis in die neuere Zeit waren dies die bei weitem wichtigsten Fundstätten. Weit überflügelt wurden sie jedoch — was die Quantität des gelieferten Materials anbetrifft — durch die in Nord- und Südamerika aufgedeckten Monazitlager. In Nordamerika sind es besonders die Staaten Nord- und Südcarolina (Cleveland, Burke, Rutherford, Mac Dowel, Spartanburg), Idaho (Idaho City, Placerville, Boisé City), Virginien, Texas (Llano County) und Colorado, welche Monazit und andere Thormineralien liefern.

Ebenfalls sehr reich sind die brasilianischen Lagerstätten, die in den Provinzen Bahia (Bahia, Caravellas), Matto Grosso (Cuyaba), Goyaz und Minas-Geraes liegen, und welche stark ausgebeutet werden.

Als vierter Distrikt, reich an Thormineralien, ist der Ural (Miask) zu nennen, und schliesslich ist in neuerer Zeit noch ein bedeutendes Monazitvorkommen in Australien bekannt geworden.

Nur die bereits erwähnten wichtigsten Thormineralien sollen hier etwas eingehender geschildert werden, während für die anderen eine kurze Charakteristik genügen muss.

Thorit und Orangit. Man betrachtet im allgemeinen den Thorit als einen weniger reinen Orangit. Der letztere ist ein gelb bis gelbrotes, fettglänzendes, durchscheinendes bis durchsichtiges Mineral vom spez. Gew. 5,19 bis 5,40. Thorit ist schwarz oder harzbraun, glasglänzend und undurchsichtig, vom spez. Gew. 4,4 bis 4,7. Sie krystallisieren tetragonal, isomorph mit Zirkon (16), sind vor dem Lötrohr unschmelzbar, dekrepitieren und verglimmen teilweise beim Erhitzen. Durch Chlorwasserstoffsäure werden sie unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Aller Wahrscheinlichkeit nach waren beide Substanzen ursprünglich $ThSiO_4$ mit einem Gehalt von 81,5 % ThO_2 und 18,5 % SiO_2. In ihrem jetzigen Zustand enthalten sie ausser Wasser noch Kalk, Eisenoxyd, Uranoxyd, Manganoxyd, sowie oftmals auch verschiedene seltene Erden. Zur näheren Charakteristik dieser Mineralien ist in der folgenden Tabelle eine Anzahl von Analysen zusammengestellt.

Analysen verschiedener Orangite und Thorite.

Fundort	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Brevig				Brevig		Hitterö	Arendal	Champlainsee New York	Låven (Arö)	Landbö (Norwegen)
Name des Minerals	Orangit				Thorit		Thorit	Thorit	Thorit	Thorit	Thorit
Charakteristik	sp. Gew. = 5,397 Farbe: gelbrot	wie 1	wie 1	wie 1	sp. Gew. = 4,63 Farbe: schwarz	sp. Gew. = 4,686 Farbe: schwarz		braune Oktaëder, einfach brechend sp. Gew. = 4,38	sp. Gew. = 4,126	sp. Gew. = 4,114 Farbe: dunkelrot. Amorph	
Kieselsäure SiO_2	17,69	17,52	17,78	17,76	19,31	19,21	17,47	17,04	19,38	21,09	13,50
Thordioxyd ThO_2	71,25	71,65	73,29	73,80	58,91	57,00	48,66	50,06	52,07	59,35	52,53
Uranoxyd U_2O_3	—	1,13	0,96 Hiebei ist auch das	—	1,64	—	9,00	9,78	9,96	—	9,90
Eisenoxyd Fe_2O_3	0,31	0,31	Mangan sowie V und Sn	—	3,46	—	6,59	7,60	4,01	0,73	—
Thonerde Al_2O_3	—	0,17	—	—	0,06	—	0,12	—	6,33	1,02	—
Yttriumoxyd Y_2O_3 (Cer)	—	—	—	—	—	—	3,12	1,39 Cer!	—	—	—
Bleioxyd PbO	—	0,88	—	1,18	0,83	—	1,26	1,67	0,40	—	1,32
Manganoxyd Mn_2O_3	0,21	0,28	vgl. Uran	—	2,43	—	—	—	—	—	—
Kalk CaO	4,04 nebst CO_2	1,59	0,92	1,08	2,62	—	1,39	1,99	2,34	6,93	—
Magnesia MgO	—	—	—	—	0,36	—	0,05	0,28	0,04	0,04	—
Alkalien $\begin{cases} K_2O \\ Na_2O \end{cases}$	0,30	0,47	—	—	0,26	—	0,30	—	0,11	0,67	—
Phosphorsäure P_2O_5	—	—	—	—	—	—	0,93	0,86	—	—	—
Wasser H_2O	6,90	6,14	7,12	6,45	9,66	9,17	10,88	9,46	11,31	9,39	11,97
Autor der Analyse	Bergemann	Damour	Berlin	Chydenius	Berzelius	Bergemann	Lindström	Nordenskjöld	Collier	Cleve	Hidden

Thorit findet sich auf der Insel Lövön bei Brevig und um Lindesnäs (Norwegen), ferner in Hitterö, Arendal, Laven (Arö) und Landbö sowie im Champlainsee, New York. Orangit kommt als grosse Seltenheit vor am Langesundfjord bei Brevig im Feldspat.

Eine stark uranhaltige Abart ist der sogenannte Uranothorit. Als amorphe Umwandlungsprodukte sind zu betrachten: Eukrasit und Freyalith.

Die folgenden Publikationen enthalten wichtige Mitteilungen über Thorit und Orangit: Berzelius (3), Bergemann (9, 13), Krantz (10), Berlin (12), Damour (11), Dauber (15), Zschau (16), Scheerer (18), Chydenius (19), Bahr (20), Delafontaine (33), Nordenskjöld (34, 69), Collier (39), Nilson (42), Lindström (44), Blomstrand (53), Krüss und Nilson (63), Cleve (75), Brögger (71), Hidden (79β), Schmelck (98).

Monazit ist ein rötlichbraun bis topasgelbes, schwach fettglänzendes, durchscheinendes bis durchsichtiges Mineral vom spez. Gew. 4,9 bis 5,25 und der Härte 5 bis 5,5. Es krystallisiert monoklin. Vor dem Lötrohr ist er unschmelzbar oder schwer schmelzbar. In Salzsäure löst er sich unter Hinterlassung eines weissen Rückstandes. Nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure färbt er die Flamme grün. Die chemische Zusammensetzung der reinsten Varietäten ist (Ce, La, Di) PO_4. — Vielfach ist ein nicht unbeträchtlicher Thoroxydgehalt vorhanden — bis zu etwa 18 % — der den Wert des Monazites für die Industrie bedingt. Da das Thorium die dreiwertigen seltenen Erden nicht isomorph vertreten kann, so nahm Penfield an, dass dem reinen Monazit von der oben angegebenen Zusammensetzung in den thorhaltigen Varietäten Thorsilikat (Orangit) beigemengt sei. Neuerdings findet die Blomstrandsche Auffassung mehr Anklang, nach welcher Thor- und Siliciumgehalt des Monazites als wesentlich betrachtet werden. Ueber den chemischen Charakter thorhaltiger Monazite gibt die beifolgende Tabelle Aufschluss. (Siehe p. 310 u. 311.)

Der Monazit findet sich vielfach — und so auch in den grossen Lagerstätten von Nord- und Südamerika, die den Weltmarkt versorgen — in Form von „Monazitsand“. Diese sind durch mechanische Zertrümmerung und chemische Zersetzung von Urgesteinen entstandene Massen, die zahlreiche Mineralien enthalten. So werden beispielsweise nach Hidden, Kerr, Genth etc. nordamerikanische Monazitsande zusammengesetzt aus: Monazit, Tetradymit, Brookit, Quarz, Chromit, Anatas, Korund, Turmalin, Pyrop, Zirkon, Epidot, Fibrolith, Columbit,

Analysen verschiedener

Fundorte:	Amélia Co. (Virginien)		Alexander Co. (Nord-Carolina)	Ottawa Co. (Quebeck)	Portland (Connecticut)	Burke Co. (Nord-Carolina)	Gough, Neu-Süd-Wales	Ilmengebirge (Sibirien)			
Phosphorsäure P_2O_5	26,12	Nicht bestimmt	29,32	26,86	28,18	29,28	25,09	27,32	25,09	19,13	28,50
Ceroxyd Ce_2O_3	29,89		37,26	24,80	33,54	31,38	36,64	31,31	34,90	22,88	26,00
Lanthanoxyd La_2O_3	26,66	—	31,60	26,41	28,33	30,88	30,21	31,86	17,60	14,69	23,40
Didymoxyd[1]) Di_2O_3		—						—	—	—	—
Yttriumoxyd Y_2O_3	14,23	—	—	4,76[2])	—	—	—	0,52	0,43	1,71	—
Thoriumdioxyd ThO_2	2,85	18,60	1,84	12,60	8,25	6,49	1,23	5,55	17,82	16,64	17,95
Zirkondioxyd ZrO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure SiO_2	—	2,70	0,32	0,91	1,67	1,40	3,21	1,37	2,90	9,67	—
Thonerde Al_2O_3	—	—	—	—	—	—	3,11	0,13	—	2,90	—
Eisenoxyd Fe_2O_3	—	—	—	1,07	—	—	—	0,26	0,43	—	—
Eisenoxydul FeO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,56	—
Manganoxydul MnO	—	—	—	—	—	—	Spur	—	—	4,89	1,86
Calciumoxyd CaO	—	—	—	1,54	—	—	—	0,55	0,36	1,25	1,68
Magnesia MgO	—	—	—	0,04	—	—	Spur	—	—	0,40	—
Zinnsäure SnO_2	—	—	—	—	—	—	—	0,95	0,43	0,40	2,10
Bleioxyd PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fluor F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Titansäure TiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur + K_2O
Wasser H_2O	0,67	—	0,17	0,78	0,37	0,20	—	6,41	0,56	0,71	—
Autor der Analyse	Penfield	Dunnington	Penfield u. Sperry	A. Genth	Penfield	Penfield	Liversidge	Blomstrand (1888)			Kersten

[1]) Eine Trennung in die Komponenten ist auch wohl in neuerer Zeit nie erfolgt.
[2]) Enthält Er.

Monazite.

Aus den Pegmatitgängen von Südnorwegen										Korarfvet (Schweden)	Hölma (Schweden)
28,62	29,41	27,07	26,37	28,27	27,99	27,55	28,94	23,85	27,28	25,56	26,59
32,52	36,63	25,82	31,23	28,06	30,98	29,20	30,58	27,73	30,46	37,92	29,62
29,41	26,78	30,62	24,51	29,60	25,88	26,26	29,21	21,96	24,37	20,76	26,43
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,04	1,81	2,03	1,83	1,82	2,76	3,82	0,78	2,86	1,58	0,83	2,54
4,54	3,81	9,60	9,20	9,34	9,03	9,57	7,14	9,05	11,57	8,31	10,39
—	—	—	—	—	—	—	—	0,66	—	—	—
1,51	0,93	1,85	2,10	1,65	1,58	1,86	1,32	5,95	2,02	2,48	2,16
0,22	0,12	0,15	—	0,16	—	—	0,18	—	—	0,41	—
0,36	0,33	1,01	1,97	0,66	1,25	1,13	0,42	4,63	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,10	0,36	0,75
—	—	0,08	0,28	—	—	—	—	—	0,24	—	—
0,84	0,34	0,91	0,93	0,53	0,55	0,69	1,19	4,83	1,05	1,17	0,88
—	—	0,03	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—
0,22	0,09	—	0,21	—	—	—	—	—	0,08	0,13	—
—	—	0,58	—	—	—	—	0,33	—	0,26	0,34	0,31
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,33	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,27	0,18	0,35	1,53	0,21	0,20	0,52	0,09	1,61	0,38	1,65	0,52
Blomstrand 1887										Blomstrand	

Samarskit, Xenotim, Montanit, Fergusonit, Rutherfortit, Talk, Tremolit, Magnetit, Limonit, Menaccanit, Hämatit, Asbest, Cyanit, Corindon, Rutil und Aktionolith. Drossbach nimmt dagegen als Bestandteile an neben Monazit: Quarz, Albit, Chromit, Magnetit, Granat, Samarskit, Aeschynit und Zirkon. Jedenfalls ist die Zusammensetzung der „Monazitsande" eine äusserst komplexe.

In der folgenden Tabelle ist eine Anzahl von Monazitsandanalysen zusammengestellt, welche an gereinigtem, d. h. von fremden Beimengungen nach Möglichkeit befreitem Material ausgeführt wurden.

Fundort	1 Burke N. C.	2 Shelby N. C.	3 Bellewood N. C.	4 Südcarolina	5 Prado[1]) (Bahia)
Kieselsäure	6,40	3,20	1,45	2,00	—
Titansäure	4,67	0,61	1,40	0,90	—
Tantalsäure	0,66	—	6,39	—	—
Phosphorsäure	18,38	28,16	26,05	26,00	—
Thonerde	1,62	—	0,15	—	3,0
Kalk	1,20	—	—	+ MgO 0,70	—
Ceroxyd	32,93	63,80	59,09	34,50	62,70
Lanthan- u. Didymoxyde	7,93			28,60	2,5
Thordioxyd	1,43	2,32	1,19	7,00	1,5—3,5
Eisenoxyd	7,83	—	—	—	2,5
Zirkonoxyd	13,98	1,52	2,68	0,70	—
Yttererden				0,20	1,0—3,0
Berylliumoxyd	1,25			—	—
Nicht bestimmt	1,72	Mn Fe Spur	MnO Fe_2O_3 0,65	—	—
Autor der Analyse	Glaser (112)			Bunte (136)	

Der Monazit findet sich als accessorischer Gemengteil eingewachsen in granitischen Gesteinen zu Schreiberhau im Riesengebirge, Schüttenhofen im Böhmerwald und Pisek in Böhmen, Nöterö und Moss in Norwegen, Miask, Amelia Court House in Virginien, Alexander County und Stony Point in Nordcarolina.

Aufgewachsen in Krystallen kommt er vor in Le Puy, nahe St. Christophe im Dauphiné mit Anatas, Quarz, Ilmenit und Albit; in Sta. Brigitta im Tavetschthal, im Cornerathal, Piz Cavradi, Per-

[1]) Die Zahlen dieser unvollständigen Analyse beziehen sich auf die Elemente, nicht auf die Oxyde. Sie ist abgedruckt: Cosmos 1899, p. 129.

datsch im Val Nalps, Amsteg im Maderaner Thal, Alp Lercheltini im Binnenthal in der Schweiz.

Als lose Kryställchen und Körnchen tritt der Monazit auf in manchen Sanden, so beispielsweise im Sanarkafluss im Ural, in den goldführenden Sanden des östlichen Sibiriens und Nordcarolinas, vom Rio Chico bei Antioquia (Columbien), in den Diamantsanden von Minas Geraës und Bahia u. s. w.[1]).

Weitere Fundorte sind der Analysentabelle zu entnehmen[2]).

Es kommen für den Monazit noch die folgenden Arbeiten in Betracht:

Kersten: Ann. Phys. **47**, 385. Hermann: J. pr. Chem. **33**, 90; **40**, 21; **93**, 109. Penfield (49). Dunnington (50). König (45). Liversidge (51). Dixon: Z. Kryst. **8**, 87 (1884). Genth: Am. J. Sci. (Sill.) [3] **38**, 203 (1889). Blomstrand (72). Ling (99). Schmelck (98). Drossbach (100). Glinzer (97). Gray (101, 114). Nitze (115, 130). Truchot (152). Bunte (136). Bowmann (186; mit vollständiger Litteratur). Derby (187).

Aeschynit[3]) ist ein Niobat-Titanat der seltenen Erden und des Thoriums mit 15 bis 17 % ThO_2. Fundort: Miask (Ural); krystallisiert rhombisch (R. H. 370; I. 2; II. 180; — 98).

Ancylit besteht im wesentlichen aus $3\,Ce(OH)CO_3 + 3\,SrCO_3 + 3\,H_2O$. Eine Probe enthielt 0,20 % ThO_2; er krystallisiert in rhombisch-oktaëdrischen Formen (168).

Auerlith ist ein Thorsilikat mit 7 bis 8 % P_2O_5, welches ca. 72 % ThO_2 enthält. Es findet sich in Henderson Co. N. C.; krystallisiert tetragonal (R. II. 457; 79).

Bröggerit ist eine Varietät des Uraninits mit ca. 6 % ThO_2. Er wird gefunden in Arendal (Norwegen) und Nordcarolina. Krystallsystem regulär (R. I. 246; II. 67; 53, 192).

---

[1]) Nach Naumann-Zirkel: Elemente der Mineralogie.

[2]) Näheres über Monazitsandlagerstätten, sowie über seine Gewinnung und Aufbereitung findet sich bei Nitze (115); vergl. auch die Angaben in Herzfeld u. Korn, Chemie der seltenen Erden 1901, p. 29 bis 38.

[3]) Die hier folgenden weniger wichtigen Mineralien, die zum Teil das Thorium nur als unwesentlichen Bestandteil enthalten, sind in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Bei den Litteraturcitaten bedeutet: R. H.: Rammelsbergs Handbuch der Mineralchemie (1875) und R. I: den ersten Ergänzungsband desselben (1886), sowie R. II: den zweiten Ergänzungsband (1895).

Calciothorit = $5SiO_4Th$, $2SiO_4Ca$, $10H_2O$ findet sich in Arö (Norwegen); er krystallisiert tetragonal (71).

Caryocerit enthält SiO_2, B_2O_3, Ta, F, Ce, La, Di, Y; ca. 13 % ThO_2.

Cleveit ist ein Umwandlungsprodukt des Uraninits mit 4 bis 5 % ThO_2; er kommt vor in Arendal (Norwegen); krystallisiert regulär (53).

Cordylit ist eine Parisitvarietät von der Zusammensetzung $Ce_2F_{12}BaC_3O_9$ mit 0,30 % ThO_2; krystallisiert hexagonal (168).

Eukrasit, ein Umwandlungsprodukt des Thorits enthält ca. 36 % ThO_2; er wurde gefunden in Brevig im amorphen Zustande. (R. I. 90; II. 455; 71, 98.)

Euxenit ist im wesentlichen Yttriumtitanat-Niobat. Thor kommt in demselben nur bisweilen vor. Eine Varietät von Arendal enthielt 6 % ThO_2. Krystallisiert rhombisch. (R. H. 368; I. 91; II. 178; 98.)

Freyalith, ein amorphes Umwandlungsprodukt des Thorites enthält ca. 28,5 % ThO_2. Fundort Brevig (R. I. 106; II. 455; 98).

Gadolinit ist ein Silikat von Y, Be, Ce und Fe; enthält auch andere seltene Erden und bisweilen bis zu 1 % ThO_2. Fundorte: Ytterby, Hitterö etc.; Douglas Co., Colorado. Krystallisiert monoklin, findet sich aber meist derb. (R. H. 585; I. 107; II. 272; 98.)

Mackintoshit (Thorogummit) besteht im wesentlichen aus Uransäure, Thoroxyd und Kieselsäure, enthält aber auch eine Reihe anderer Elemente; ca. 41 bis 46 % ThO_2. Findet sich in Llano Co., Texas; krystallisiert tetragonal (R. II. 454; 73).

Nivenit ist ein hydratisches Thorium-Yttrium-Blei-Uranat, verwandt mit Cleveit und Bröggerit. Fundort Llano Co., Texas. (73.)

Orthit: Silikat von Ca, Fe″, Al, Fe‴, sowie von Cer- und Yttererden. Meist ohne Thorgehalt. Es wurden einige Varietäten mit 2 bis 3 % ThO_2 gefunden, beispielsweise in Schweden, im Ural und in Sibirien. Krystallisiert monoklin. (R. H. 595; I. 175; II. 255; 29, 98.)

Polykras ist ein uranhaltiges Titanat-Niobat von Yttrium und einigen anderen Metallen. Findet sich in Norwegen, sowie in Nord- und Südcarolina. Krystallisiert rhombisch. (R. H. 367; II. 177; 98.)

Polymignit ist vielleicht identisch mit Aeschynit. Eine Varietät enthielt nach Blomstrand 4 % ThO_2. Fundort: Frederiksvärn (Norwegen). Krystallsystem rhombisch. (R. H. 370; II. 180; 98.)

Pyrochlor ist ein Niobat der Cermetalle mit Th, Ti und F.

Enthält bis 7 % ThO_2. Findet sich in Miask (Ural), Brevig, Alvö und Virginien. Krystallisiert regulär. (R. H. 371; I. 191; II. 181; 5, 8, 19, 98.)

Samarskit: Niobat-Tantalat von Fe, Ca, U, Y und Ce. Enthält bis 6 % ThO_2. Findet sich in Nordcarolina, Colorado, Miask (Ural); krystallisiert rhombisch (R. H. 364; I. 199; II. 167; 33).

Tachyalphtit: $(Zr, Th)_2\ Si_3O_{10} + 2H_2O$. Eine Varietät enthielt 2,32 % ThO_2. Fundort: Kragerö (Norwegen); krystallisiert tetragonal. (R. H. 677; II. 455; 19.)

Tritomit ist ein Fluorsilikat von Cer, Lanthan, den Yttermetallen und Calcium. Die älteren Analysen geben keinen Thorgehalt an; in einigen neu untersuchten Varietäten waren 8 bis 9 % ThO_2. Die Fundorte liegen in Norwegen. Krystallisiert in rhomboëdrischen Krystallen. (R. H. 662; I. 238; II. 305; 98.)

Uranothorit ist eine stark uranhaltige Abart des Thorits mit ca. 52 % ThO_2. Fundort: Champlainsee, N. Y. Vergl. die Tabelle der Thoritanalysen. (R. I. 230; 39.)

Xenotim (Castelnaudit) besteht im wesentlichen aus Yttrium-(Ce, Sr)-phosphat. Einige Varietäten enthielten bis 3,3 % ThO_2. Diese letzteren wurden in Norwegen gefunden; sonst tritt das Mineral auch auf in Colorado, Brasilien etc. Krystallisiert tetragonal. (R. H. 303; I. 268; II. 137; 98.)

Yttrialith ist ein Silikat von Th, Y und Ce mit ca. 12 % ThO_2; findet sich in Llano Co., Texas. (R. II. 454; 73.)

Yttrotitanit besteht im wesentlichen aus $CaTi_2O_5 + CaSi_2O_5 +$ (Y, Al, Fe) SiO_5. Neuere Analysen ergeben bisweilen einen Thorgehalt. Findet sich in Arendal etc. Krystallisiert monoklin (R. H. 671; I. 269; II. 443; 98).

Von Interesse für die Mineralogie des Thoriums ist es, dass sich, wie Phipson (116) nachgewiesen hat, in den norwegischen Graniten ca. 2 % seltene Erden vorfinden, die durch Salzsäure extrahiert werden können. In den seltenen Erden ist auch Thor — wenn auch nur relativ wenig — enthalten.

Allgemeine Charakteristik des Thoriums und seiner Verbindungen.

Im periodischen System der Elemente findet das Thorium seinen Platz in der Gruppe des Kohlenstoffs und zwar in der Hauptgruppe,

die die Elemente C, Ti, Zr und Th umfasst[1]). Es schliesst sich seinem ganzen chemischen Verhalten nach eng an das Zirkon an, zeigt aber, entsprechend seinem höheren Atomgewicht einen stärker ausgeprägten basischen Charakter: es bildet keinerlei einfache Verbindungen, in denen es dem elektronegativen Bestandteile angehört.

Auch den sogenannten seltenen Erden steht das Thorium in zahlreichen Eigenschaften seiner Verbindungen nahe.

In den ersten 30 bis 40 Jahren nach seiner Entdeckung wurde das Thorium allgemein als zweiwertiges Element betrachtet. Delafontaine (21) vertrat zuerst die Ansicht, dass das Thorium vierwertig sei, und später sprach sich auch Cleve (29) in diesem Sinne aus. Die endgiltigen Beweise für diese Auffassung erbrachte jedoch erst Nilson in einer Reihe wertvoller Untersuchungen.

Zunächst wies Nilson nach, dass die Verbindung des Thoriumchlorides mit Platinchlorid ($ThCl_4 . PtCl_4 + 12 H_2O$) vollkommen analoge Zusammensetzung hat, wie die gleichen Verbindungen der zweifellos vierwertigen Elemente Zirkon und Zinn (32, 46). Sodann zeigte er die Isomorphie des Thoriumoxydes mit dem Urandioxyd (42) und machte es wahrscheinlich, dass das metallische Thorium mit Diamant und Silicium isomorph ist (41). Ferner bestimmte er das Atomvolumen des Thoriums (46), welches dem des Zirkons sehr nahe kommt, sowie die spezifische Wärme des Metalles (46); aus diesem letzteren Werte folgt die Vierwertigkeit auf Grund des Dulong-Petitschen Gesetzes. Schliesslich wurde noch von Nilson und Krüss (64) die Dampfdichte des Thoriumchlorides festgestellt, die gleichfalls durchaus für die Vierwertigkeit sprach.

Die Valenz des Thoriums zeigt eine beträchtliche Konstanz, und Verbindungen, in denen das Element nicht vierwertig auftritt (Thoriumwasserstoff [?], Thoriumsuperoxyd), sind nur in sehr geringer Zahl bekannt.

Das Verbindungs- resp. Atomgewicht des Thoriums wurde zuerst von seinem Entdecker Berzelius (3) durch Analyse des Thoriumsulfates und des Kaliumthoriumsulfates festgestellt. Es ergab sich als Mittelwert der ziemlich stark differierenden Analysen (wenn man das Atom vierwertig annimmt) Th = 238,37[2]). Eine Analyse des Thoriumchlorides führte nicht zu brauchbaren Werten.

---

[1]) Nach Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie 1899, p. 45. — Andere Autoren stellen das Thorium in die Nebengruppe, wie überhaupt bekanntlich diese Anordnung der Elemente starkem Wechsel unterworfen ist.

[2]) Die sämtlichen hier angegebenen Atomgewichtszahlen beziehen sich auf O = 16,000.

Chydenius (19) leitete das Atomgewicht des Thoriums aus zahlreichen Analysen des Sulfates, des Kaliumdoppelsulfates, des Acetates, Formiates und Oxalates ab. Als Mittel seiner zum Teil recht erheblich voneinander abweichenden Werte gab er an Th = 236,64.

Gleichfalls durch die Analyse des Thoriumsulfates versuchte Delafontaine (21) das Atomgewicht festzustellen. Er ging vom Tetrahydrat aus, welches sich beim Erhitzen einer Thoriumsulfatlösung in verfilzten Nadeln abscheidet. Dieses Sulfattetrahydrat wurde vollständig bei 400 bis 450° entwässert, sodann gewogen und durch Erhitzen auf lebhafte Rotglut quantitativ in Oxyd übergeführt. — Delafontaine analysierte auch das Sulfat in der Weise, dass er das Thorium als Oxalat fällte und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmte. Als Mittel seiner sämtlichen Analysen ergab sich Th = 231,5. — (Eine ganz abweichende Angabe Delafontaines über das Atomgewicht findet sich in 22.)

Eine durchaus unzuverlässige Bestimmung des Atomgewichtes lieferte Hermann (26).

Cleve (29) fand bei der Analyse des wasserhaltigen Sulfates im Mittel Th = 233,8, bei der Analyse des Oxalates Th = 233,97. Er setzte das Atomgewicht = 234. Eine kritische Beleuchtung dieser Cleveschen Zahlen findet sich bei Nilson (40).

Die sämtlichen (älteren) Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius, Chydenius, Berlin, Delafontaine und Hermann wurden im Jahre 1881 von Clarke (37) einer Neuberechnung unterzogen, aus welcher sich als damals wahrscheinlichster Wert Th = 233,951 ergab, von dem sicherlich einige Decimalstellen überflüssig waren.

Dass dieser Wert nun noch ziemlich weit von der Wahrheit entfernt war, ergab sich aus zwei neueren Versuchsreihen von Nilson, deren zweite in Gemeinschaft mit Krüss ausgeführt wurde (1882 und 1887).

In beiden Versuchsreihen (40, 63) war das Oktohydrat des Thoriumsulfates Ausgangssubstanz. Es wurde aus sehr sorgfältig gereinigtem Material hergestellt (vergl. das Verfahren von Nilson zur Darstellung reinen Thordioxydes); das Sulfat wurde durch Glühen in Oxyd übergeführt. Berechnet wurden die Verhältnisse $ThO_2 : SO_3$ und $Th(SO_4)_2 : ThO_2$, welche sich aus der Bestimmung des Gewichtes des mit Vorsicht vollständig entwässerten Sulfates und des nach dem Glühen resultierenden Oxydes ergaben. Der endgiltigen Auswertung der gewonnenen, gut übereinstimmenden Resultate wurde das Verhältnis $Th(SO_4)_2 : ThO_2$ zu Grunde gelegt, welches mehr Garantie für Richtigkeit

bietet, als $ThO_2 : SO_3$. — Nach Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum ergab sich übereinstimmend in beiden Versuchsreihen Th = 232,4, ein Wert, der jetzt als der am sichersten bestimmte anzunehmen ist. Er wurde auch bestätigt durch eine Bestimmung von Brauner (152), der das nach seinem Verfahren gereinigte Thoroxalat analysierte und dabei die Zahl Th = 232,42 fand. (Vergl. p. 390 Reinigungsmethode.) — Die von der deutschen chemischen Gesellschaft eingesetzte „Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte" (Ber. d. D. Ch. G. 1898 p. 27, 61) gibt als abgerundeten Wert Th = 232,5 an (Tabelle: Ber. 1901) [1]).

Das spektroskopische Verhalten der Thorverbindungen bietet nichts Charakteristisches. Zwar beschrieb Thalén (28) ein Linienspektrum des Thoriums mit einer grösseren Anzahl Linien; Bunsen (30) aber behauptete später, dass bis dahin stets unreines Thorium untersucht worden sei. Er selbst konnte mit Thoriumchlorid weder in der Flamme noch im Funkenstrom ein Spektrum erhalten. Auch ein Absorptionsspektrum von Thorverbindungen ist nicht bekannt [2]).

Während eine Reihe von Verbindungen der seltenen Erden unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen intensiv leuchten und ein Phosphorescenzlicht aussenden, das bei der Zerlegung charakteristische Spektra liefert, zeigen die Thoriumverbindungen kein solches „Luminescenzspektrum", welches zur Erkennung dienen könnte. Zwar leuchten reines Thoroxyd und -sulfat unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen hellblau, das Spektrum dieses Lichtes besitzt jedoch keine Linien.

[1]) Neuerdings ist von Brauner (194) darauf hingewiesen worden, dass möglicherweise auch das bisher als „rein" betrachtete Thorium kein einheitlicher Körper sei. Durch Hydrolyse des bereits früher von ihm studierten Salzes $Th(C_2O_4 . NH_4)_4 + 7H_2O$ gelang es ihm nämlich, aus dem Handelsthorium Fraktionen (Th α und Th β) von verschiedenen Eigenschaften und mit verschiedenem Atomgewicht des in ihnen enthaltenen Metalles zu gewinnen. Bei fortgesetzter Fraktionierung der am meisten negativen Anteile (Th β) gelangte er schliesslich zu einem Präparat mit dem Atomgewicht Th β = 220, während das Ausgangsmaterial ein Atomgewicht Th = 232,5 gezeigt hatte. Gleichzeitig war die Dichtigkeit des Oxydes von 10,2 auf 9,6 gefallen, und ausserdem zeigte dieses Material Neigung zur Bildung basischer Salze. — Sichere Schlüsse sind aus diesen Beobachtungen natürlich noch nicht zu ziehen, und es erscheint auch nicht ausgeschlossen, dass diese Anomalieen auf minimale Verunreinigungen, wie sie auch Muthmann (p. 393) im Thornitrat des Handels beobachtete, zurückzuführen sind, immerhin scheint aber die Braunersche Anregung doch beachtenswert zu sein.

[2]) Ueber die Beeinflussung der Absorptionsspektra anderer Stoffe durch Thorsalze vergl. p. 396.

Die Phosphorescenzfarbe wird durch Beimengung sehr geringer Mengen anderer „leuchtender" Verbindungen stark verändert (167). — Nach Crookes gibt das Thoroxyd im hohen Vakuum nur ein sehr schwaches Phosphorescenzlicht, wenn dies nicht überhaupt ganz fehlt (38). (Vergl. auch „Verhalten des Thordioxydes".)

Das Thorium und seine sämtlichen Verbindungen besitzen, wie Schmidt (156) und später S. Curie (157) fanden, — ebenso wie das Uran und einige noch hypothetische Elemente (Polonium, Radium, Aktinium, Ur x) — die Eigenschaft, dunkle Strahlen (Becquerelstrahlen, Bose u. Jüttner 181) auszusenden, die in vieler Hinsicht den Röntgenstrahlen ähnlich sind. Radioaktivität wird diese Eigenschaft genannt.

Das Vorhandensein dieser Strahlung zeigt sich dadurch, dass durch thoriumhaltige Substanzen die photographische Platte in ähnlicher Weise beeinflusst wird, wie durch Licht, und ferner dadurch, dass die diese Substanzen umgebende Luft eine schwache elektrische Leitfähigkeit erhält, so dass also elektrisch geladene Körper bei der Annäherung eines Thoriumpräparates entladen werden. Feste Dielektrika werden dagegen durch die Thorstrahlen ebensowenig wie durch Uran- oder Röntgenstrahlen zu Leitern gemacht. (Schmidt.)

Die Strahlen gehen durch dünne Schichten von Papier, Glas und Luft hindurch, werden aber von Metallen mehr oder weniger absorbiert und zwar am stärksten von Blei, am wenigsten von Aluminium. Zink, Zinn, Messing, Kupfer und Silber sind in ihrer Absorptionswirkung etwa gleich stark.

Die Radioaktivität ist nicht für alle Verbindungen des Thors gleich gross; das Oxyd ist etwa sechsmal so aktiv als das Sulfat oder das Nitrat (Owens, 165). Sie fehlt jedoch keiner thorhaltigen Verbindung, wie die Untersuchungen von Afanassiew (180) an zahlreichen thorhaltigen Mineralien gezeigt haben.

Die Strahlen werden von einer Bleiplatte wahrscheinlich diffus reflektiert; beim Uebergang von Luft in Glas werden sie gebrochen; dagegen liess sich an ihnen irgendwelche Polarisationserscheinung mit dem Turmalin nicht nachweisen. Demnach unterscheiden sich die Thoriumstrahlen von den Uranstrahlen durch das Fehlen der Polarisation, von den Röntgenstrahlen durch ihre Brechbarkeit. (Schmidt 156.)

Bereits Schmidt (156) fand, dass die Absorption der Thorstrahlen durch verschieden dicke Schichten von Metall nicht proportional der Schichtdicke wächst. Hieraus ist zu schliessen, dass die Strahlung

nicht homogen ist. Die Inhomogenität der Thorstrahlung wurde bei eingehenden Untersuchungen Rutherfords (166) durchaus bestätigt, und zwar nimmt dieser Forscher auf Grund der weiter unten beschriebenen Versuche an, dass neben den gewöhnlichen Strahlen, die leicht absorbierbar sind, vom Thorium noch eine sehr schwer absorbierbare „Emanation", d. h. eine Ausströmung materieller Teilchen, die an sich Radioaktivität besitzen, ausgehe. Diese Emanation tritt nur bei dicken Schichten der Thorverbindungen klar in die Erscheinung, während dünne Schichten nur fast homogene Strahlen aussenden. Der Grund hierfür liegt in der sehr stark differierenden Absorbierbarkeit der Strahlen und der Emanation: denn die „Strahlen" können wegen ihrer grossen Absorbierbarkeit stets nur aus der Oberflächenschicht stammen; zunehmende Schichtdicke vermehrt daher nicht ihre Intensität. Die „Emanation" dagegen, die fast nicht absorbierbar ist, muss stärker werden, je dicker die Schicht des Thoriumpräparates ist.

Die erste Veranlassung zu der Annahme einer Emanation gab die Beobachtung Owens (165), dass die von den Thorverbindungen der Luft erteilte Leitfähigkeit vermindert wurde, wenn man einen Gasstrom zwischen die Elektroden des zur Prüfung der Leitfähigkeit dienenden Apparates sandte. — Ferner wurde die Annahme materieller, vom Thorium ausgesandter radioaktiver Teilchen, d. h. einer Emanation, noch gestützt durch die Beobachtung, dass die Luft, welcher durch dicke Thoriumschichten einmal elektrische Leitfähigkeit erteilt ist, diese Leitfähigkeit längere Zeit ausserhalb des Bereiches des Thorpräparates beibehält[1]), so dass etwa in 1 Minute noch die Hälfte der ursprünglichen Leitfähigkeit vorhanden ist.

Die Emanation zeichnet sich durch ihr ausserordentliches Durchdringungsvermögen aus; sie passiert ungehindert Wattepfropfen, Wasser, H_2SO_4, dünne Metallplatten etc., dagegen nicht Glimmer. Sie tritt in jedem Gase auf, wechselt aber in ihrer Intensität mit dem Gasdruck. (Owens.)

Die Annahme einer vom Thor ausgehenden „Emanation" gibt nach Rutherford auch den Schlüssel zu der neuerdings von ihm beobachteten Erscheinung der durch Thorium und seine Verbindungen auf andere Körper „induzierten" Radioaktivität. Bringt man nämlich in die Nähe von Thoriumverbindungen beliebige Körper, so werden diese — unabhängig von der umgebenden Gasart — sofern sie ohne

[1]) Die entgegengesetzte Beobachtung Schmidts beruht wohl darauf, dass er nicht hinreichend dicke Thoriumschichten anwandte.

elektrische Ladung sind, alle selbst vorübergehend radioaktiv; von elektrisch geladenen Körpern werden nur die negativ geladenen aktiv (166c).

Die direkte Ursache der „induzierten Radioaktivität" ist nach Rutherford die von Thor ausgehende Emanation. Durch die Thorstrahlen wird sie nicht veranlasst. Sie zeigt noch grössere Durchdringungsfähigkeit als die Emanation selbst. Die Intensität der induzierten Strahlung nimmt mit der Zeit in geometrischer Progression ab und zwar für alle Substanzen. — Rutherford untersuchte die Natur der „induzierten Strahlung" eingehend, doch kann hier auf diese Untersuchung nicht näher eingegangen werden.

Die Thatsache, dass man im radioaktiven Uran und Barium durch Fraktionierung die Aktivität gewisser Partieen des Materiales bedeutend erhöhen konnte, legte den Gedanken nahe, dass die Träger der Aktivität nicht Uran resp. Barium selbst, sondern bisher unbekannte Elemente (Polonium, Radium, Aktinium, Ur x) seien. Um nun zu prüfen, ob sich auch im Thorium die Radioaktivität in gewissen Partieen konzentrieren liesse, bewerkstelligte Crookes (179) eine fraktionierte Krystallisation des Nitrates und konnte nachweisen, dass die Mutterlauge stärker radioaktiv war als die gewonnenen Krystalle. Die Versuche sind jedoch noch nicht vollständig.

Ueber die Entstehungsursache und die Energiequelle der Thor- resp. allgemein der Becquerelstrahlen sind bisher nur Vermutungen aufgestellt worden (Curie 157 und Crookes 158), ohne dass sich für eine der Hypothesen irgendwelche Beweise hätten erbringen lassen. (Elster und Geitel 159.) Aus diesem Grunde will ich hier auf diesen Punkt nicht näher eingehen.

Das Thoriummetall.

Darstellung des metallischen Thoriums: Die Versuche von Berzelius (3), geglühtes Thoroxyd oder das wasserfreie Sulfat mit Kohle resp. mit Kalium zu Metall zu reduzieren, schlugen fehl; dagegen behauptete Bergemann (13), dass die durch Fällen mit Kaliumhydroxyd aus den Lösungen der Salze dargestellte Thorerde durch Kalium reduzierbar sei. Eine Bestätigung dieser letzteren Angabe ist bisher aber noch nicht erfolgt. Sicher dagegen ist es, dass man Thoroxyd durch Magnesium reduzieren kann, und ebenso kann

man aus Thoriumhalogenverbindungen sowohl durch Einwirkung von Alkalimetall als auch durch Elektrolyse das Element darstellen.

1. Die Reduktion von Thoriumhalogenverbindungen durch Kalium zu Metall erfolgt nach Berzelius (3) beim Erhitzen unter schwacher Detonation, und zwar ist es gleichgiltig, ob man Thoriumdoppelfluoride oder Thoriumdoppelchloride anwendet. Chydenius (19) benutzte das Thoriumchlorid und erhielt gleichfalls sowohl durch Kalium wie durch Natrium das Metall — allerdings nur in sehr unreinem Zustande, wie auch Berzelius. Das Doppelfluorid wird dagegen nach Chydenius nur unvollständig reduziert.

Das bei weitem reinste Material, das bisher überhaupt gewonnen wurde, stellte Nilson (41) aus Kaliumthoriumchlorid und metallischem Natrium nach der folgenden Methode dar: Aus reinem Sulfat wurde das Thoriumdoppelchlorid in der üblichen Weise bereitet und dann im Chlorwasserstoffstrome ausgetrocknet; die überschüssige Salzsäure wurde durch Ueberleiten von trockenem Wasserstoff entfernt. In den eisernen Cylinder, der zur Ausführung der Operation dienen sollte, brachte man zuerst eine Schicht Natriumchlorid hinein und lagerte auf diese abwechselnd Schichten von Kaliumthoriumchlorid und trockenem, metallischem Natrium. Das Ganze wurde wieder mit Kochsalz bedeckt, worauf der Cylinder durch einen aufgeschraubten eisernen Deckel verschlossen und sodann auf mässige Rotglut erhitzt wurde. Nach 15 Minuten war die Reaktion beendet. Der erkaltete Cylinderinhalt wurde mit Wasser behandelt, wobei Natrium- und Kaliumchlorid sich lösten, während überschüssiges Natriummetall sich in Hydroxyd verwandelte. Nach dem Auswaschen des erhaltenen Thoriums mit Wasser, Alkohol und Aether wurde es bei 100° getrocknet. Die obere Metallschicht war mit Oxyd vermischt.

2. Durch Elektrolyse von Thoriumchlorid hat Troost (81) das metallische Thorium erhalten, doch fehlen alle näheren Angaben über sein Verfahren und über die Eigenschaften des gewonnenen Körpers.

3. Die Reduktion von Thordioxyd durch metallisches Magnesium wurde von Cl. Winkler ausgeführt (78). Er erhitzte ein Gemisch von 1 Mol. ThO_2 mit 2 Atomen Mg und 20% Ueberschuss des letzteren. Die Reaktion trat unter ganz schwachem Erglühen ein, und es bildete sich ein dunkelgraues Pulver, welches ein Gemisch von Thorium und Magnesiumoxyd ist, ausserdem aber noch wechselnde Mengen von Thoriumoxyd enthält. Es entwickelt mit Salzsäure lebhaft Wasserstoff.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei den Versuchen, Thoriummetall aus Oxyd und Kohlenstoff durch Schmelzen im elektrischen Ofen zu erhalten, stets Carbid resultiert (Moissan 119). Das von Moissan als „fonte de thorium" bezeichnete Produkt ist offenbar ein Gemisch von Thoriumcarbid mit Nitrid und Metall. (Vergl. Thoriumcarbid.)

Eigenschaften des metallischen Thoriums. Das durch Reduktion von Thoriumhalogenverbindungen mit Alkalimetallen gewonnene Metall (3, 19, 41; vergl. oben Darstellung 1) ist ein dunkelgraues, glimmerndes Pulver, welches sich mit dem Achat zusammendrücken lässt und dabei metall-(silber-)glänzend wird. Unter dem Mikroskop zeigt es kleine dünne, sechsseitige Lamellen; es ist nach einer von Nilson (46) erwähnten Untersuchung von Brögger isomorph mit dem elementaren Silicium; die Krystalle sind spröde. Chydenius (19) fand für das spezifische Gewicht seines Produktes die Zahlen 7,657 bis 7,795; diese Werte sind jedoch zu niedrig, weil bei der in Glasgefässen vorgenommenen Darstellung des Metalles kein reines Produkt erhalten werden konnte. Das von Nilson nach der erwähnten Methode hergestellte Metall hatte das spez. Gew. 11,00. Es enthielt jedoch nach einer sorgfältigen Analyse nur 79,31 % Thorium, während noch 19,85 % ThO_2 und 0,84 % Fe darin enthalten waren. Aus diesen Zahlen berechnete Nilson (41) unter Berücksichtigung des spez. Gew. des Thoriumdioxydes für das deutlich krystallisierte Metall das spez. Gew. 11,230, für das undeutlich krystallisierte das spez. Gew. 10,968; im Mittel ergibt sich hieraus das spez. Gew. des Thoriums zu 11,099. — Aus dieser Zahl berechnet sich das Atomvolumen des Thoriums zu 20,94, was dem Atomvolumen des Zirkons sehr nahe kommt.

Für die spezifische Wärme des Metalles fand Nilson (46) im Mittel 0,02787. Multipliziert man diese Zahl mit dem Atomgewicht, so erhält man einen Wert, der mit der Konstanten des Dulong-Petitschen Gesetzes vorzüglich übereinstimmt, — ein Beweis für die Vierwertigkeit des Thoriums.

An der Luft bleibt das metallische Thorium noch bei 100° bis 120° völlig unverändert; bei stärkerem Erhitzen entzündet es sich (weit unterhalb Rotglut) und verbrennt unter glänzender Feuererscheinung zu schneeweissem Oxyd (41). Geschmolzen ist das Metall bisher noch nicht erhalten worden. Das Thorium vereinigt sich unter lebhafter Feuererscheinung mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel und zwar bei einer etwas oberhalb des Siedepunktes des Schwefels (448° C.)

liegenden Temperatur (41); es verbindet sich auch bei hoher Temperatur direkt mit Wasserstoff (78, 178) und Stickstoff (177) unter Bildung eines Hydrürs resp. Nitrids.

Weder von kaltem noch von heissem Wasser wird das Metall angegriffen (3, 41); verdünnte Salzsäure bewirkt in der Kälte eine mässige Wasserstoffentwickelung, die beim Erwärmen sehr lebhaft wird; doch erfordert eine vollständige Auflösung sehr lange Zeit. Rauchende Salzsäure dagegen löst das Metall schnell und vollständig; etwa vorhandenes ThO_2 bleibt dabei zurück (3, 41). Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Thorium in der Kälte nur sehr schwach, in der Hitze etwas lebhafter ein. (Nach Berzelius (3) hört die Gasentwickelung nach kurzer Zeit auf.) Konzentrierte Schwefelsäure gibt in der Wärme eine schwache Entwickelung von schwefliger Säure; die Einwirkung ist jedoch nur geringfügig, so dass vielleicht durch konzentrierte Schwefelsäure eine Trennung des Metalles von dem Oxyd möglich ist (41).

Fluorwasserstoffsäure verhält sich gegen Thorium wie verdünnte Schwefelsäure (3). Verdünnte Salpetersäure entwickelt mit dem Metall in der Kälte sehr schwach Gas, etwas stärker in der Hitze; bald jedoch hört die Gasentwickelung vollkommen auf (3, 41). Die entgegengesetzte Angabe von Chydenius (19), dass sich das Thorium in HNO_3 löse, ist jedenfalls falsch. Noch weniger als die verdünnte Säure wirkt die konzentrierte Salpetersäure ein.

Königswasser greift das Thorium bereits in der Kälte stark an, noch heftiger aber in der Wärme; es erfolgt vollständige Lösung (41).

Die Alkalihydrate sind auf das Metall ohne jede Einwirkung (3, 41).

Thorium legiert sich mit Silicium ebenso wie Platin (46). Legierungen mit anderen Metallen sind nicht bekannt.

Das metallische Thorium ist paramagnetisch. Die Magnetisierungszahl wurde an Metallpulver von Stephan Meyer (161) bestimmt: sie ist $\varkappa = 81.10^{-6}$; der Atommagnetismus bei 18° ist $+ 16.10^{-6}$.

Verbindungen des Thoriums mit den Halogenen und halogenähnlichen Radikalen.

Das Thorium bildet mit den Halogenen salzartige Verbindungen, von denen manche durch Wasser zersetzt werden. Die Thorium-

haloide besitzen zum Teil die Eigenschaft, sich mit Alkalihaloiden und dergl. zu Doppelsalzen oder wahrscheinlicher zu Salzen komplexer Säuren zu verbinden.

Fluorthoriumverbindungen.

Thoriumfluorid: $ThFl_4 + 4H_2O$. 1. Behandelt man Thorerdehydrat nach Berzelius (3) mit überschüssiger wässeriger Flusssäure, so erhält man Thoriumfluorid von der angegebenen Zusamensetzung als schweres weisses Pulver, das in Wasser und Flusssäure unlöslich ist. 2. Chydenius (19) erhielt beim Versetzen einer Thoriumchloridlösung mit Flusssäure einen gelatinösen Niederschlag, der sich bald in ein schweres weisses Pulver verwandelte, welches mit dem Berzeliusschen Fluorid identisch war.

Beim Glühen hinterlässt das Thoriumfluorid Thoriumdioxyd. Die Fällung des Thoriums aus seinen Salzlösungen durch Flusssäure ist fast quantitativ.

Mischsalze des Thoriumfluorids. Bekannt sind bisher verschiedene Kaliumthoriumfluoride, sowie ein Thoriumsiliciumfluorid (kieselfluorwasserstoffsaures Thorium).

Kaliumthoriumfluoride: a) $2KFl, ThFl_4 + 4H_2O$. Ein Körper von dieser Zusammensetzung entsteht nach Chydenius (19) beim Kochen von frisch gefälltem Thoriumoxydhydrat mit einer konzentrierten Lösung von Wasserstoffkaliumfluorid unter Zusatz von Flusssäure. Es ist ein schweres feines Pulver, das sich auch beim längeren Kochen nicht in Wasser löst. b) $KFl, ThFl_4 + {}^1/_2 H_2O$ bildet sich nach Chydenius (19) beim Zusatz von Wasserstoffkaliumfluorid zu einer etwas salzsauren Lösung von Thoriumchlorid als flockiger, bald pulverig werdender Niederschlag, der auch bei 150° keinen Gewichtsverlust erleidet. — Benutzt man an Stelle des sauren das neutrale Kaliumfluorid bei der Umsetzung, so erhält man ein Gemisch der Salze a und b, für welches Chydenius annähernd die Zusammensetzung zu $4KFl, 3{}^1/_2 ThFl_4 + 3H_2O$ angab. Auch Berzelius (3) erhielt beim Zusatz von Kaliumfluorid zu einer Thoriumsalzlösung ein „Fluorthorium-Fluorkalium", welches sich beim Glühen nicht zersetzte und durch Kalium ohne Feuererscheinung reduziert wurde. Offenbar lag hier ein einheitlicher Körper nicht vor. — Setzt man saure Thoriumsalzlösungen mit Natriumfluorid um, so erhält man einen im wesentlichen aus Thoriumfluorid bestehenden Niederschlag, der nur wenig Natrium ent-

hält (19). — Die beschriebenen Mischsalze leiten sich wahrscheinlich von einer Thoriumfluoridfluorwasserstoffsäure ab.

Thoriumsiliciumfluorid (kieselfluorwasserstoffsaures Thorium) entsteht nach Cleve (29) beim Auflösen von Thoriumoxydhydrat in Kieselfluorwasserstoffsäure; es ist eine halb durchsichtige, krystallinische Masse, die über konzentrierter Schwefelsäure Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid verliert. Der Körper ist unlöslich in Kieselfluorwasserstoffsäure. Analysen desselben liegen nicht vor.

Chlorthoriumverbindungen.

Thoriumchlorid, $ThCl_4$ ist sowohl im wasserfreien wie im wasserhaltigen Zustande bekannt.

A. Wasserfreies Thoriumchlorid bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf ein inniges Gemenge von Thorerde und Kohle oder auf metallisches Thorium (41) oder auf Thoriumsulfid (19); es entsteht ferner aus trockenem Salzsäuregas und metallischem Thorium oder Thoriumcarbid (108), sowie bei der Wechselwirkung von Thoriumdioxyd und Phosphorpentachlorid (96) oder mit Kohlenstofftetrachlorid (188).

Zur Darstellung von wasserfreiem Thoriumchlorid sind die folgenden vier Methoden vorgeschlagen worden, von denen wohl Nr. 3 — welche allerdings die Herstellung des metallischen Thoriums voraussetzt — das reinste Produkt liefert.

1. Ein Gemenge von Thorerde mit Zucker resp. Melasse und Stärke wird — am zweckmässigsten in Form kleiner Kugeln — in einem bedeckten Tiegel verkohlt, sodann unter möglichst gutem Abschluss von Luft in ein Porzellanrohr eingefüllt und im trockenen Chlorstrome geglüht. Die Zersetzung geht nur langsam vor sich, und die Hauptmenge des entstehenden Chlorides setzt sich nahe hinter dem glühenden Teil des Rohres als halbgeschmolzene weisse Krystallmasse ab, die bei einer Wiederholung der Sublimation farblose, glänzende Krystalle liefert. (Berzelius (3), Chydenius (19), M. Matthews (150).

2. Man erhitzt in einem zugeschmolzenen luftleeren Glasrohr ein Gemisch von Thoriumdioxyd und Phosphorpentachlorid auf ca. 240°, wobei sich Thoriumchlorid und Phosphoroxychlorid bildet; das letztere destilliert man ab. Es bleibt Thoriumchlorid zurück, das aber stets eine geringe Menge Phosphor enthält. (Smith u. Harris (96).

3. Zur Darstellung des reinen Chlorides wird nach Krüss und Nilson (63, 64) metallisches Thorium, welches aus Kaliumthoriumchlorid durch Natrium hergestellt ist[1]), in ein enges Platinrohr gebracht, das in einer Glasröhre liegt. Es wird sodann über das Thorium ein ganz trockener Strom Chlorwasserstoffsäure geleitet. Man erhitzt nun das Rohr bis zu beginnender Rotglut, bei welcher die Reaktion[2]) anfängt. Ihr Ende ist daran erkennbar, dass in einem vorgelegten Schiffschen Apparate das Volumen des Wasserstoffes sich nicht mehr vergrössert. — Es wird bei diesem Verfahren nur das Metall angegriffen, während das beigemengte Dioxyd ganz unverändert bleibt. Um nun das sehr schwer flüchtige Chlorid von dem letzteren zu trennen, lässt man zunächst erkalten und bringt dann das Platinrohr mit dem Chlorid in ein übergreifendes Glasrohr, welches man zweckmässig mit einem zusammengerollten Platinblech umgibt. Hierauf erhitzt man stark unter fortwährendem Durchleiten von trockener Salzsäure, wobei zuerst das Ferrochlorid aus dem Präparat in das Glasrohr sublimiert. Bei intensiver Hitze sublimiert dann das reine Thoriumchlorid in den vorderen Teil des Platinrohres, während das Thoriumdioxyd zurückbleibt. Man verdrängt schliesslich das Salzsäuregas durch trockene Luft und hat dann in dem Platinrohr das reine sublimierte Thoriumchlorid. Es entsteht bei dieser Methode weder Thoriumoxychlorid noch Thoriumchloroform.

4. Man lässt auf Thoriumoxyd, welches in einem Rohre auf Rotglut erhitzt ist, den Dampf von Kohlenstofftetrachlorid einwirken, wobei man grosse Mengen eines durch Oxychlorid verunreinigten Thoriumchlorides erhält (188).

Eigenschaften des wasserfreien Thoriumchlorides: Dieser Körper bildet rhombische Tafeln, deren Randzuschärfung etwa 129,70 und 143,8° gegen die Tafelfläche geneigt ist (Nordenskjöld: Gmelin-Kraut, VI. Auflage. 1886. Band II. 1, p. 690). Er ist nicht sehr flüchtig (3) und sublimiert noch nicht bei 440° (19), sondern erst in vollster Rotglut (63, 64), wobei er sich in farblosen, glänzenden, wohlausgebildeten, fächerförmig gruppierten Nadeln oder Prismen absetzt. An der Luft verändert sich das Chlorid nur langsam (63, 64). Bringt man es in Wasser, so erhitzt es sich stark und löst sich vollständig; auch im Alkohol löst es sich (3) und ebenso in Aether (150). — Die Dampfdichte fand Troost (58, 66) zuerst nach

---

[1]) Das Präparat von Krüss und Nilson enthielt 92 % Th, 7 bis 8 % ThO_2 und geringe Mengen Eisen.

[2]) $Th + 4HCl = ThCl_4 + 2H_2$.

der Viktor Meyerschen Methode zu 5,90 bis 7,49, woraus er auf zweiwertiges Thorium schloss. Eine neue sorgfältige Dampfdichtebestimmung[1]) von Krüss und Nilson (63, 64) mit dem nach der Methode 3 (vergl. p. 327) dargestellten Material ergab dagegen eine Dampfdichte von 12,424 bei 1057°, während sich für vierwertiges Thorium berechnet 12,928. Bei höherer Temperatur (1102 bis 1140°) fiel die Dampfdichte, wahrscheinlich infolge von Dissociation. Die Tetravalenz des Thoriums ist durch diese Versuche endgiltig bewiesen. Troosts ältere fehlerhafte Resultate sollen nach Krüss und Nilson — da bei der Versuchstemperatur von 950° Dissociation ausgeschlossen ist — auf die Anwendung eines unreinen Präparates oder von sauerstoffhaltigem Stickstoff zurückzuführen sein. Troost selbst (66) erklärt seine falschen Werte durch eine durch Wasserdampf herbeigeführte Salzsäurebildung.

Thoriumchlorid wirkt ebenso wie Thorium bei der Chlorierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, nicht oder nur sehr schwach als Chlorüberträger (Willgerodt 68).

Auf eine Lösung von Thoriumchlorid in Aether wirken trockene Dämpfe aus Königswasser nicht ein. Auch Stickstoffdioxyd gibt selbst beim Erhitzen keine Reaktion. Ebenso verhalten sich Monochlorschwefel, Phosphortri- und pentachlorid, Cyangas, Formonitril, Chlorcyan, Acetonitril und Benzonitril (150).

Dagegen existiert eine grössere Anzahl von Additionsverbindungen des Thoriumchlorides mit Ammoniak und Derivaten derselben, welche von J. Merritt Matthews (150) hauptsächlich durch Einwirkung der trockenen gasförmigen oder flüssigen Base auf die ätherische Thoriumchloridlösung hergestellt wurden. Auf diese Weise bildet sich z. B. eine Verbindung $ThCl_4 . 8NH_3$ als weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft haltbar ist, sich aber beim Erhitzen zersetzt. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Thoriumchlorid, unter starker Erhitzung eine Verbindung $ThCl_4 . 6NH_3$ als weisse, an feuchter Luft rauchende Masse. Derselbe Körper bildet sich auch beim Erhitzen von Thoriumchlorid mit Ammoniak auf 100°; bei höherer Temperatur tritt dagegen unter Bildung von Salmiak Zersetzung ein.

---

[1]) Die angewendete Methode — eine Modifikation des Meyerschen Verfahrens — gestattete auch eine Bestimmung der Versuchstemperatur (J. f. pr. Chem. [2] **33**, 1 [1886]).

Es wurden ferner erhalten Additionsverbindungen des Thoriumchlorides mit Methylamin ($ThCl_4 . 4 CH_3NH_2$; weiss), Aethylamin ($ThCl_4 . 4 C_2H_5NH_2$; weiss), Propylamin ($ThCl_4 . 4 C_3H_7 . NH_2$; weiss), Anilin ($ThCl_4 . 4 C_6H_5 . NH_2$; weissgrau, chloroformlöslich), Toluidin ($ThCl_4 . 3 C_6H_4 . CH_3 . NH_2$; grünlich-weiss), Pyridin ($ThCl_4 . C_5H_5N$; graubraun, an feuchter Luft unbeständig), Chinolin ($ThCl_4 . C_9H_7N$) und β-Naphtylamin ($ThCl_4 . C_{10}H_7NH_2$; grau-weiss, relativ beständig). Dagegen gaben Acetanilid, Benzamid und Diphenylamin keine Additionsprodukte. Es bleibt abzuwarten, ob all diese nur mangelhaft charakterisierten Körper sich wirklich als chemische Individuen erweisen werden.

B. Wasserhaltiges Thoriumchlorid. α) $ThCl_4 + 8 H_2O$. Lässt man eine Lösung von Thorerdehydrat in Salzsäure verdunsten, so erstarrt sie — in der Kälte — bei bestimmter Konzentration zu einer strahligen Masse, während man in der Wärme nur eine zerfliessliche Salzmasse erhält, die an trockener Luft weder krystallisiert noch eintrocknet (3). Chydenius (19) konnte überhaupt keine krystallisierende Verbindung erhalten. — Als Cleve (29) die bei der Umsetzung von Thoriumsulfat mit Bariumchlorid entstehende Lösung verdampfte, erhielt er eine aus Nadeln bestehende weisse Krystallmasse mit 11 bis 12 Molekeln Wasser, die bei längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure 3 bis 4 Molekel Wasser verlor und dann die oben angegebene Zusammensetzung hatte. Dieses Thoriumchloridhydrat ist auch — im Gegensatz zum Zirkonchlorid — in starker Salzsäure löslich (3); beim Erhitzen desselben erhält man Thoriumoxychlorid oder gar Thorerde (19).

β) $ThCl_4 + 7 H_2O$ erhielt Krüss (120), als er reines Thorerdehydrat nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether an der Luft trocknete, 5 g davon in 7 ½ ccm Alkohol suspendierte, Salzsäuregas einleitete und die Lösung im Vakuum verdunsten liess. Die entstehenden Krystalle — spitze Pyramiden des rhombischen Systems — enthalten keinen Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit etwas Wasser, so erhält man das Clevesche Salz (α). Das Heptahydrat ist ebenso wie das Oktohydrat glatt in Alkohol löslich; an der Luft zerfliesst, im Vakuum verwittert es. Dabei wird auch Salzsäure abgegeben; dasselbe geschieht auch in einer Chlor- oder Salzsäureatmosphäre. Beim Erhitzen erhält man Thorerde. Durch Aether wird das Hydrat aus der alkoholischen Lösung ausgefällt.

γ) $ThCl_4 + 9 H_2O$ erhielten Rosenheim und Schilling (169) aus alkoholischer Lösung in diamantglänzenden, relativ luftbeständigen

Krystallen. (Näheres über die Darstellung der alkoholischen Lösung siehe unten unter „Thoriumoxychlorid".)

Mischsalze des Thoriumchlorids

sind noch wenig eingehend untersucht, besonders die Gruppe, die sich von der — jetzt noch hypothetischen — Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure ableitet.

Kaliumthoriumchlorid soll nach Berzelius (3) beim Eindampfen einer Thoriumchloridlösung unter Zusatz von Kaliumchlorid als sehr zerfliesslicher Körper entstehen. Auch Cleve (29) beschreibt ein Doppelsalz der Zusammensetzung $KCl, 2\,ThCl_4 + 18\,H_2O$, welches farblose, leichtlösliche Krystalle bildet.

Ammoniumthoriumchlorid $ThCl_4 . 8NH_4Cl + 8\,H_2O$ bildet sich nach Chydenius (19), wenn man den Abdampfrückstand von Thoriumchlorid und Ammoniumchlorid in Salzsäuregas erhitzt, die gesinterte Masse in Wasser löst und wieder eindampft. Dieser Körper verliert bei 100° 6 Molekel Wasser; er bildet eine verworren krystallinische Masse.

Im Gegensatz zu diesen älteren Angaben über gemischte Thoriumchloride behauptet Krüss (120), dass stets Oxychloride von inkonstanter Zusammensetzung entstehen, wenn man in der beschriebenen Weise arbeitet. Einigermassen sicher erscheint deswegen bisher nur die Existenz von Pyridinthoriumchlorid $(C_6H_5N)_2H_2ThCl_6$, welches nach Rosenheim und Schilling (169) aus der gemischten alkoholischen Lösung der Komponenten in derben, luftbeständigen Krystallkrusten sich abscheidet.

Thoriumplatinichlorid, $ThCl_4 . PtCl_4 + 12\,H_2O$ wurde von Cleve (29) in Form zerfliesslicher, tafelförmiger Krystalle erhalten. Die angegebene Zusammensetzung wurde von Nilson (46) bestätigt.

Thoriumchlorid-Platinochlorid, $2\,ThCl_4 . 3\,PtCl_2 + 24\,H_2O$ stellte Nilson (32) aus Platinochlorwasserstoffsäure und Thorerde dar; die Eigenschaften der Verbindung sind nicht angegeben.

Thoriumoxychlorid ist erst in jüngster Zeit in reinem, gut charakterisiertem Zustande dargestellt worden. Berzelius (3) beobachtete, dass sich bei der Darstellung des wasserfreien Thoriumchlorides nach seiner oben beschriebenen Methode ein weisser Rauch bildet, der sich in einer auf die Porzellanröhre folgenden Vorlage als nicht krystallinische Masse absetzte; er hielt dieses zum Teil in Wasser

lösliche Produkt für ein durch Feuchtigkeit entstandenes Oxychlorid. — Krüss (87, 120) versuchte die Darstellung eines Oxychlorides durch Erhitzen von wasserfreiem Thoriumchlorid und durch Eindampfen salzsaurer Thoriumchloridlösungen. Er konnte aber auf keine Weise ein reines Produkt erhalten. Dagegen erhielten Rosenheim und Schilling (169) ein Oxychlorid von der Zusammensetzung $ThCl_2(OH)_2 + 8H_2O$ resp. $ThOCl_2 + 9H_2O$, als sie in alkoholischer Salzsäure — unter Ausschluss von Wasser — Thorerdehydrat bis zur Sättigung lösten, nach dem Filtrieren einen Teil des Alkohols unter vermindertem Druck abdestillierten und dann den Rückstand über Schwefelsäure und Aetzkalk verdunsten liessen. Es bilden sich zuerst feine Nädelchen des Oxychlorides der obigen Zusammensetzung und später krystallisiert aus der Lösung neutrales Chlorid mit 9 Molekeln Wasser aus. — Ein anderes krystallisierendes Oxychlorid von der Zusammensetzung $Th(OH)Cl_3 + 11H_2O$ glauben die zuletzt genannten Autoren gleichfalls aufgefunden zu haben.

Bromthoriumverbindungen.

Thoriumbromid ist im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande bekannt.

Wasserfreies Thoriumbromid $ThBr_4$ bildet sich beim Verbrennen von metallischem Thorium in Bromdampf unter lebhafter Feuererscheinung (41); auch aus dem Carbid bildet es sich durch Bromdämpfe.

Zur Darstellung dieses Körpers bereiteten Troost und Ouvrard (70) sich in der üblichen Weise ein inniges Gemisch von Thoriumdioxyd und Kohle und über dieses leiteten sie in einem Glasrohr bei Rotglut mittels eines Kohlensäurestromes Bromdampf, der stark absorbiert wurde. Wenn die Absorption aufhört, lässt man im Kohlensäurestrome erkalten. Es ist notwendig, vollkommen trockene Kohlensäure anzuwenden, weil sich sonst leicht Oxybromid bildet.

Das wasserfreie Thoriumbromid resultiert als eine halbgeschmolzene, krystallinische Masse, zum Teil auch als ein Aggregat durchsichtiger, verfilzter Nadeln. Es ist sehr hygroskopisch und wird durch viel Wasser zersetzt (70); im Alkohol ist es löslich. — Mit Ammoniak und substituierten Ammoniaken vereinigt sich das Thoriumbromid zu Additionsverbindungen (150). Bekannt sind Verbindungen von Thoriumbromid mit Ammoniak ($ThBr_4 . 3NH_3$; weiss, nicht krystallisiert),

Aethylamin ($ThBr_4 . 4 C_2H_5 . NH_2$; weiss), Anilin ($ThBr_4 . 4 C_6H_5 . NH_2$; braun) und mit Pyridin ($ThBr_4 . C_5H_5N$; braun), welche direkt aus den Komponenten entstehen.

Wasserhaltiges Thoriumbromid. Löst man nach Berzelius (3) Thoriumoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so soll eine zähe, gummiartige Masse entstehen, die sich bald tief brandgelb färbt. Diese Angaben wurden von Jannasch (85) nicht bestätigt; vielmehr erhielt er nach der gleichen Methode beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure ein Thoriumbromid, welches in Prismen oder Nadeln krystallisierte und nach vorläufigen Analysen 10 Molekel Wasser enthalten sollte. — Lesinsky und Gundlich (121) liessen das Bromid aus Alkohol krystallisieren und erhielten so hexagonale Prismen von der Zusammensetzung $ThBr_4 + 8 H_2O$. Rosenheim und Schilling (169) dagegen fanden für diesen Körper bei gleichen äusseren Eigenschaften nur einen Gehalt von $7 H_2O$. Jedenfalls ist eine nähere Untersuchung der Hydrate erforderlich. Das wasserhaltige Bromid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 100° C. (121) und zersetzt sich beim stärkeren Erwärmen unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure. Wenn man eine Lösung des Bromides unter Zusatz von Kaliumbromid verdunsten lässt, so entsteht ein Kaliumthoriumbromid (3), das jedoch nicht näher untersucht ist. Das einzige einigermassen gut charakterisierte Mischsalz des Thoriumbromides, welches bisher bekannt ist, ist das

Pyridinthoriumbromid, $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$, welches Rosenheim und Schilling (169) beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von Pyridinbromid und Thoriumbromid erhielten. Es bildet krystallisierte, weisse, feste Krusten, und zersetzt sich ziemlich schnell. Wahrscheinlich leitet es sich von einer Thoriumbromidbromwasserstoffsäure ab.

Thoriumoxybromid, $Th(OH)_2Br_2 + 11 H_2O$, erhielten Rosenheim und Schilling (169), als sie alkoholische Salzsäure mit Thorerdehydrat absättigten, die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck einengten und dann langsam über Schwefelsäure und Aetzkali verdunsten liesen. Es bildet kleine quadratische, ziemlich luftbeständige Krystalle.

Von den

Jodthoriumverbindungen

ist bisher nur das wasserfreie und das wasserhaltige Thoriumjodid bekannt.

Wasserfreies Thoriumjodid ThJ_4 bildet sich nach Nilson (41) beim Verbrennen von metallischem Thorium in Joddampf unter Funkensprühen. Näher untersucht wurde dieser Körper nicht.

Wasserhaltiges Thoriumjodid erhält man, wenn man Thoriumoxydhydrat in Jodwasserstoffsäure löst und die Lösung im Exsiccator krystallisieren lässt; nach Chydenius (19) krystallisiert das Thoriumjodid nicht gut, doch ist diese Beobachtung wahrscheinlich auf die Anwendung von unreinem Material zurückzuführen. Nach Jannasch, Locke und Lesinsky (85) nämlich, sowie nach Lesinsky und Gundlich (121) krystallisiert das wasserhaltige Thoriumjodid in grossen Krystallen noch besser als das Bromid. Die Verbindung zersetzt sich jedoch ausserordentlich leicht unter Abgabe von Jod, wobei sie sich braun färbt, sowohl beim Erhitzen (85) wie auch durch Licht (19, 121). Deswegen war es bisher noch nicht möglich eine Analyse derselben auszuführen.

Cyanthoriumverbindungen.

Normales Thoriumcyanid ist bisher noch nicht dargestellt worden; dagegen kennt man einige Thoriumsalze komplexer Metallcyansäuren.

Thoriumferrocyanid $ThFe(CN)_6 + 4H_2O$ bildet sich, wenn man zu einer neutralen Thorsalzlösung eine Lösung von Kaliumferrocyanid zusetzt (3, 29). Es ist ein schwerer emailleweisser Niederschlag, der sich in Säuren löst und von Alkalien unter Abscheidung von Thordioxydhydrat zersetzt wird. Seine Zusammensetzung wurde von Cleve (l. c.) festgestellt. Die Bildung dieses Niederschlages kann als Nachweis für Thorium dienen. Durch Kaliumferricyanid wird in Thorsalzlösungen keine Fällung bewirkt.

Thoriumplatincyanür $ThPt_2(CN)_8 + 16H_2O$ bildet sich nach Cleve (29) durch doppelte Umsetzung von Baryumplatincyanür mit

Thoriumsulfat. Es ist sehr löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Wasser. Aus seiner Lösung krystallisiert es in gelbbraunen flachen Prismen des rhombischen Systemes (Messungen von Topsöe). Beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure oder bei 100° verliert das Salz 14 Molekel Wasser.

Rhodan(Sulfocyan-)thoriumverbindungen.

Thoriumrhodanid (Thoriumsulfocyanat) ist bisher im festen Zustande noch nicht erhalten worden. Wenn man eine Lösung von Thorerde in Sulfocyansäure verdampft, so erhält man eine viskose Masse, aus der sich bei Zusatz von Quecksilbercyanid ein amorpher Niederschlag von der Zusammensetzung $Th\begin{matrix}(OH)_3\\CNS\end{matrix} + Hg(CN)_2 + H_2O$ abscheidet (29). Filtriert man diesen ab und lässt die durchgelaufene Flüssigkeit abkühlen, so erhält man nach Cleve perlmutterglänzende Schuppen eines anderen Doppelsalzes von der Zusammensetzung $Th\begin{matrix}OH\\(CNS)_3\end{matrix} + 3\,Hg(CN)_2 + 12\,H_2O$. Ueber die Konstitution dieser Doppelverbindungen ist noch nichts Näheres bekannt; auch ihre Eigenschaften sind nicht weiter beschrieben.

Die Oxyde des Thoriums und ihre Salze.

Das bei weitem beständigste und am besten untersuchte Oxyd des Thoriums ist das Dioxyd; daneben scheinen aber auch noch andere — sowohl höhere wie isomere — Oxyde zu bestehen — Superoxyd resp. Metaoxyd —, die aber bisher noch nicht hinreichend charakterisiert sind. — In der folgenden Darstellung werden zunächst die Versuche zur Gewinnung eines Thoriummonoxydes besprochen werden, es folgt dann das Thoriumdioxyd mit seinen Salzen und schliesslich werden die Thatsachen, die über Metaoxyd und Superoxyd bekannt geworden sind, aufgeführt werden.

Thoriummonoxyd. Winkler (78) gibt an, dass es nicht gelingt, bei der Reduktion von Thoriumdioxyd mit Magnesium im Wasserstoffstrom das Monoxyd zu erhalten; es bildet sich vielmehr Thoriumwasserstoff. Ebensowenig konnte G. Krüss (84) bei der

Behandlung von ThOS (vergl. Thoriumsulfid p. 366 ff.) mit Wasserstoff bei Rot- oder Weissglut eine Reduktion zu Monoxyd zu erzielen.

Thoriumdioxyd.

Thorerde ThO_2 ist die stabilste Verbindung des Thoriums, in welche fast die sämtlichen anderen Verbindungen dieses Elementes mit Leichtigkeit übergeführt werden können. Seinem chemischen Charakter nach ist das Thoriumdioxyd eine ausgesprochene — wenn auch schwache — Base, welcher keinerlei „saure", elektronegative Eigenschaften zukommen, auch zeigt es — soweit bisher bekannt — nicht in hervorragendem Masse Neigung, mit Säureresten komplexe Anionen zu bilden.

Wasserfreies Thoriumdioxyd entsteht u. a. beim Verbrennen des Metalles, beim Erhitzen des Sulfides, Carbides und ähnlicher Verbindungen an der Luft oder im Sauerstoff, sowie beim Glühen des Nitrates, Sulfates etc. und der sämtlichen Salze organischer Säuren.

Zur Darstellung des Dioxydes ging man früher meist vom Orangit oder Thorit aus, während man heute am zweckmässigsten die im Handel vorhandenen Salze, die ausschliesslich aus Monazit hergestellt sind — besonders das Nitrat —, verwendet. Liegt Nitrat, Sulfat oder Oxalat vor, so ist es nur erforderlich, diese Körper hinreichend intensiv zu glühen, um Thordioxyd zu erhalten. Beim Nitrat gewinnt man so ein überaus lockeres Oxyd.

Da die Mineralien, welche die Thoriumpräparate liefern, neben dem Thorium meist noch eine Reihe anderer schwer zu eliminierender Elemente (Cerit- und Yttererden etc.) enthalten, so erzielt man auch aus den käuflichen Präparaten in der oben beschriebenen Weise nicht ein reines Oxyd, weil die technischen Gewinnungsmethoden noch nicht ganz den höchsten Anforderungen entsprechen, wenngleich sie bereits einen sehr hohen Grad von Vollkommenheit erreicht haben.

(Es soll an dieser Stelle unterlassen werden, die Reinigungsmethoden für Thoriumpräparate zu besprechen, einerseits weil sie sich am besten der Schilderung der Verfahren zur Gewinnung der Thorverbindungen aus den Mineralien einfügen, und weil sie andererseits eine möglichst vollständige Kenntnis von den Eigenschaften der Thoriumverbindungen — besonders der Thorsalze — voraussetzen. Deswegen vergl. p. 370.)

Eigenschaften des Thoriumdioxydes. Die durch Glühen des Hydrates, Sulfates oder Nitrates etc. gewonnene Thorerde zeigt

im reinen Zustande eine völlig weisse Farbe. Andere Beobachtungen älterer Autoren sind auf Verunreinigungen des Materiales zurückzuführen. (Vergl. dagegen die Eigenschaften des aus Oxalat gewonnenen Oxydes unter „Thoriummetaoxyd" p. 361 ff.)

Die Angaben über das spezifische Gewicht der amorphen Thorerde sind sehr schwankend. Berzelius (3) fand 9,402, Bergemann (13) 8,975, Chydenius (19) 9,077 bis 9,20. Nilson und Petterson gaben in ihren älteren Untersuchungen (36) das spez. Gew. zu 9,861 an. Später wiederholte Nilson (40) die Bestimmmungen mit sehr sorgfältig gereinigtem Material und fand das spez. Gew. = 10,220 bei 17°. Diese letztere Zahl ist als die richtige anzunehmen, während die niedrigen älteren Werte wohl auf Verunreinigungen des verwendeten Materiales zurückzuführen sind. — Aus der Nilsonschen Zahl ergibt sich bei einem Molekulargewicht des Thoriumdioxydes von 264,4 das Molekularvolumen zu 25,87.

Die spezifische Wärme das Thoriumdioxydes wurde in zwei unabhängigen Versuchsreihen von Nilson und Petterson (36) und von Nilson (46) übereinstimmend zu 0,0548 gefunden. Die Molekularwärme ist demnach 14,47. Nach den Angaben von Nilson und Petterson (36) ist die Thorerde diamagnetisch (Messungen von K. Ångström).

Das Thoriumdioxyd gibt nach Crookes (38) im hohen Vakuum — wenn überhaupt — nur ein sehr schwaches Phosphorescenzlicht. Bei diesen Versuchen zeigte sich aber eine sehr auffallende Erscheinung: Wenn man in ein Vakuumrohr, dessen Platinpole nur 1 mm voneinander entfernt sind, Thoriumdioxyd brachte und während des Evakuierens erhitzte, so wurde der Gasrest beim Abkühlen von dem Oxyd absorbiert; die Röhre leitete nicht mehr, der Funken ging von aussen um die Röhre herum. Diese bedeutende Absorptionsfähigkeit steht nach Crookes mit dem hohen spez. Gew. des Oxydes in Verbindung.

Im krystallisierten Zustande ist die Thorerde von Nordenskjöld und Chydenius (17) dargestellt worden und zwar in der folgenden Weise:

Die geglühte Thorerde wurde mit ihrem vierfachen Gewichte verglasten Borax oder mit ihrem doppelten Gewichte Borsäure vermischt und in Platinschalen im Porzellanofen geglüht. Nur die Mischung mit Borax ergab Krystalle, und zwar erhielt man zwei Schichten: in der oberen glasartigen waren einzelne bräunliche Krystalle; die untere trübe Schicht ergab nach der Behandlung mit Salz-

säure ein mikroskopisches Krystallpulver. Eine Messung der braunen Krystalle zeigte, dass sie tetragonal und wahrscheinlich isomorph mit ZrO_2, TiO_2 und SnO_2 sind. Es wurden Durchkreuzungszwillinge beobachtet. Ihr spez. Gew. war 9,21. — Troost und Ouvrard (62) erhielten beim starken Erhitzen von Thorerde mit Kaliumorthophosphat Krystalle von Thordioxyd, die sich als regulär bezeichnen und die nicht mit ZrO_2 isomorph sind; das spez. Gew. derselben bei 15° ist 9,876. (Vergl. „Doppelphosphate des Thoriums" p. 351.) Worauf diese Widersprüche zurückzuführen sind, ist noch nicht festgestellt.

Hillebrand (83) beobachtete auch, dass man durch Zusammenschmelzen von Uranoxyden mit Thoroxyd in Borax thorhaltige krystallisierte Gemische erhalten kann, in denen also UO_2 isomorph mit ThO_2 krystallisiert, wie auch das Sulfat $Th(SO_4)_2 + 4H_2O$ isomorph mit $U(SO_4)_2 + 4H_2O$ krystallisiert.

Die geglühte Thorerde ist nur in konzentrierter Schwefelsäure, nicht aber in Salz- oder Salpetersäure löslich (3); in konzentrierter Schwefelsäure lösen sich auch die Thorerdekrystalle langsam (17). — Beim Glühen schmilzt die Thorerde nicht, auch nicht zusammen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien; ebensowenig lässt sie sich durch Schmelzen mit diesen letzteren Körpern in eine in Salz- oder Salpetersäure lösliche Form überführen (3). Beim Glühen mit kohlensauren Alkalien macht sie keine Kohlensäure frei — im Gegensatz zur Zirkonerde (27).

Thoriumdioxyd wird von Kohle oder Kalium nicht zu Metall reduziert (3); dagegen gelingt diese Reduktion durch Magnesium. (Vergl. hiezu „Thoriumwasserstoff" p. 371.)

Ueber das Verhalten der Thorerde vor dem Lötrohr vergl. „Analyse der Thoriumverbindungen" p. 395.

Das wasserhaltige Thoriumdioxyd, das Thorerdehydrat $Th(OH)_4$ bildet sich stets bei der Einwirkung der kaustischen Alkalien oder des Ammoniaks auf ein Salz des Thoriums, auch kann es durch hydrolytische Spaltung der Thoriumsalze schwacher Säuren entstehen. Dagegen kann man es nicht erhalten durch Einwirkung von Wasser auf Thoriumdioxyd, wie etwa das Calciumhydroxyd aus Calciumoxyd und Wasser.

Zur Darstellung des Thorerdehydrates versetzt man eine Thoriumsalzlösung — vorzugsweise das Sulfat oder das Nitrat — mit einer Alkalilösung oder mit Ammoniak. Den ausfallenden gelatinösen Niederschlag filtriert man ab und wäscht ihn vollständig aus; er ist auch bei Anwendung von Alkalien leicht vollkommen alkalifrei

zu erhalten (3, 19). Da der nach diesem Verfahren gewonnene Niederschlag nur schwierig filtrierbar ist, so liess Krüss (nach der Mitteilung von Palmaer [120]) Ammoniak unter tüchtigem Umrühren auf festes Thoriumsulfat (Anhydrid oder Enneahydrat) einwirken und kochte dann das entstandene Hydrat zur vollständigen Eliminierung der Schwefelsäure mit wässerigem Ammoniak. Das Hydrat lässt sich durch Dekantieren mit Wasser leicht auswaschen und ist auch gut filtrierbar.

Direkt aus einer Lösung der sämtlichen Monaziterden (Th, Ce, La, Pr, Nd etc.) kann man nach Dennis und Kortright (88, 113) Thoriumoxydhydrat in reinem Zustand erhalten, wenn man die neutrale Nitratlösung mit einer Lösung von Kaliumazid (KN_3) kocht. Es soll sich dann reines Hydrat abscheiden, während die anderen Erden in Lösung bleiben. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $Th(NO_3)_4 + 4\,KN_3 + 4\,H_2O = Th(OH)_4 + 4\,KNO_3 + 4\,HN_3$. Offenbar findet eine hydrolytische Spaltung des zunächst gebildeten Thoriumazides statt. Nach Wyrouboff und Verneuil ist das so gewonnene Thorerdehydrat noch etwas cerhaltig.

Eigenschaften des Thoriumoxydhydrates. Das aus einer Lösung ausgefällte Hydrat ist ein gelatinöser, dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag, der sich nur schwierig filtrieren lässt, beim Trocknen an der Luft zu harten, glasigen Klumpen zusammenbackt und über Schwefelsäure getrocknet, ein weisses Pulver gibt (3, 19). Das nach Krüss dargestellte Hydrat ist dagegen ein schweres, weisses Pulver, das sich gut filtrieren und auswaschen lässt. Cleve (29) fand bei einem Versuche, dass das Hydrat nach dem Trocknen 88,60 % ThO_2 enthielt, während sich für die normale Zusammensetzung $Th(OH)_4$ ein Gehalt von 88,06 % berechnen würde; trotzdem dürfte es auch wohl hier — wie in allen ähnlichen Fällen — nicht erlaubt sein, von einem chemischen Individium $Th(OH)_4$ zu sprechen, da der Wassergehalt in hohem Masse von zahlreichen äusseren Bedingungen — und auch von der Vorgeschichte des Körpers — abhängig ist. Beim gelinden Glühen verliert das Hydrat alles Wasser.

Feuchtes Thorerdehydrat löst sich leicht in Säuren — ausser in Oxal-, Molybdän- und Fluorwasserstoffsäure (3, 19); nach dem Trocknen löst es sich nur langsam. Seine Lösungswärme in viel verdünnter Salpetersäure wurde von Pissarjewsky (172) bestimmt zu 29,893 cal. pro Molekel. Es ist unlöslich in kaustischen Alkalien; dagegen wird es von Alkali- und Ammoniumkarbonatlösungen — besonders von konzentrierten — leicht aufgenommen, ebenso wie das Thoriumkarbonat

und die basischen Salze. Eine Lösung von Thorerdehydrat in Ammoniumkarbonat trübt sich (in geschlossener Flasche) bei 50° unter Abscheidung von Hydrat (?); beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar. Ammoniak fällt aus dieser Lösung kein Thoroxydhydrat, löst vielmehr den in der Wärme entstandenen Niederschlag wieder auf (3, 19). Das Thoriumdioxydhydrat zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an (3, 19, 120). Durch Wasserstoffsuperoxyd lässt es sich in eine höhere Oxydationsstufe überführen. (Vergl. „Thoriumsuperoxyd" p. 365.)

Salze des Thoriumdioxydes mit Sauerstoffsäuren.

Die salzartigen Verbindungen des Thoriums — einschliesslich der Halogenverbindungen — schliessen sich in ihrem allgemeinen Verhalten ziemlich eng an die entsprechenden Verbindungen der „seltenen Erden", besonders der Ceriterden an. Mehr oder weniger leicht wasserlöslich sind: Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat und Acetat; unlöslich sind: Oxalat, die Phosphate, Karbonat, Chromat etc.

Für die Farbe der Salze und ihrer Lösungen ist die des Säureions massgebend. Die Salze haben einen stark und rein zusammenziehenden Geschmack, ohne sauer, süss oder bitter zu sein (3). Eine spezifische physiologische, speziell eine Giftwirkung scheint ihnen nicht zuzukommen, wenigstens wirkt nach Bokorny (92) eine 0,1 %ige Sulfatlösung auf Pflanzen und niedere Tierformen nicht giftig.

Die Salze des Thoriums werden beim Erhitzen leichter zersetzt als die Zirkonsalze; sie hinterlassen dabei — sofern keine nichtflüchtigen Säuren wie Phosphorsäure, Kieselsäure etc. vorhanden sind — Thorerde.

Die charakteristischen Reaktionen der Thorsalzlösungen — die Ionenreaktionen des Thoriums — sind die folgenden:

Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Ammoniak fällen aus den Thorsalzlösungen weisses Thoriumoxydhydrat aus, das sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder löst.

Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat geben weisse Niederschläge, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösen — besonders bei starker Konzentration desselben. In diesen Lösungen bewirkt Ammoniak in der Kälte keinen Niederschlag. Beim Erwärmen trüben sich die Karbonatlösungen. Baryumkarbonat fällt gleichfalls den gesamten Thoriumgehalt einer Lösung aus.

Ammonkarbonat verhält sich wie die Alkalikarbonate. Die

Lösung des zuerst ausgefällten Niederschlages im Ueberschuss des Fällungsmittels trübt sich bereits bei 50 bis 60° C., wird beim Abkühlen aber wieder klar.

Ammonchlorid bringt keine sichtbare Reaktion hervor.

Natriumsulfat gibt in konzentrierten Lösungen einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Wasser und in einer gesättigten Natriumsulfatlösung löslich ist.

Kaliumsulfat gibt Doppelsalze, die in Wasser sehr schwer löslich, in gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslich sind.

Natriumthiosulfat erzeugt einen weissen Niederschlag, doch wird das Thorium nicht ganz quantitativ gefällt, selbst nicht beim Kochen konzentrierter Lösungen.

Schwefelwasserstoff fällt Thorsalzlösungen nicht;

Schwefelammonium fällt Thoroxydhydrat aus;

Natriumacetat fällt aus nicht allzu verdünnten Lösungen beim Kochen einen weissen krystallinischen Niederschlag;

Natriumformiat fällt beim Kochen nur schwierig einen weissen krystallinischen Niederschlag;

Ammoniumacetat fällt Thorsalzlösungen nicht, es verhindert auch vollständig die Fällung derselben durch Oxalate (112, 123).

Kaliumferrocyanid gibt einen weissen Niederschlag;

Oxalsäure erzeugt — auch in schwach saurer Lösung — einen schweren weissen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels sowie in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist; das Thoriumoxalat löst sich aber in Ammonoxalat.

Ammoniumoxalat fällt Thorsalzlösungen in der Kälte, jedoch löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss des Lösungsmittels (30). In der Siedehitze wird eine neutrale Thoriumsalzlösung auch von wenig Ammonoxalat nicht gefällt; beim Abkühlen setzt sich dann aber Oxalat ab (123). Die klare Lösung von Thoriumoxalat in Ammonoxalat gibt mit Salzsäure einen Niederschlag von saurem Thoroxalat; auch durch Ammoniak wird sie gefällt. Bei der Einwirkung von Ammonoxalat auf Thorsalzlösungen stellen sich komplizierte Gleichgewichtszustände her, so dass das soeben angegebene Verhalten des Ammonoxalates nur im Rohen zutrifft. Die Bildung eines Niederschlages hängt von der Temperatur, den relativen Mengen der reagierenden Körper, von der Gegenwart anderer Substanzen in der Lösung etc. ab (149).

Chromsäure gibt beim Kochen schwierig einen krystallinischen Niederschlag von orangegelber Farbe; die Fällung ist unvollständig.

Kaliumchromat und Natriumchromat erzeugen auch in verdünnter Lösung Niederschläge, jedoch gleichfalls nicht quantitativ.

Weinsäure gibt leicht beim Kochen eine Fällung weisser Flocken, die in Natriumacetat und Natriumformiat löslich sind. Die Fällung ist nicht quantitativ. Die Gegenwart von Weinsäure hindert die Fällung des Thoriums durch Alkalien.

Citronensäure verhält sich genau wie Weinsäure.

Aepfelsäure gibt beim Kochen einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in Natriumacetat und Natriumformiat löslich ist.

Kaliumazid (stickstoffwasserstoffsaures Kalium) erzeugt in neutralen Thorsalzlösungen eine Fällung von Thorerde (88, 113, 182).

Wasserstoffsuperoxyd erzeugt gleichfalls in neutralen — auch stark verdünnten — Lösungen beim Erwärmen auf 60° einen Niederschlag. Sehr scharfer Nachweis für Thorium bei Gegenwart anderer seltenen Erden (140).

A. Salze mit Radikalen anorganischer Säuren.

1. Mit Sauerstoffsäuren der Halogene.

Thoriumchlorat und **Thoriumperchlorat** schildert Cleve (29) als „seifenartige Massen"; sie sind bisher nicht näher charakterisiert worden.

Thoriumbromat ist gleichfalls von Cleve (29) dargestellt worden; es zersetzt sich bereits beim Eindampfen der Lösung im Vakuum.

Thoriumjodat, $Th(JO_3)_4$ entsteht durch doppelte Umsetzung als weisser amorpher Niederschlag, der beim Glühen reines Thoroxyd hinterlässt (29).

2. Mit Sauerstoffsäuren der Schwefelgruppe (S, Se, Te).

Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$ ist sowohl als Anhydrid wie auch in Form verschiedener Hydrate bekannt; sichergestellt ist die Existenz der Hydrate mit 9, 8, 6, 4 und 2 Molekeln Wasser. Wyrouboff (190) gibt an, dass auch ein Hydrat mit mehr als 9 Mol. Wasser existiere. Diese sämtlichen Körper sind mehr oder weniger leicht in Wasser löslich; bemerkenswert ist auch ihre ausserordentliche Löslichkeit in Ammonacetatlösungen (109).

Lange Zeit hindurch hat über die Beziehungen der einzelnen

Hydrate zu einander und zum Anhydrid völlige Unklarheit geherrscht und erst durch eine eingehende Untersuchung Roozebooms (74) vom Standpunkte der modernen Gleichgewichtslehre aus ist hier einige Klarheit geschaffen worden.

Während bekanntlich nach den Gesetzen der Thermodynamik im allgemeinen bei jeder Temperatur neben Lösung und Dampf nur ein festes Hydrat bestehen kann, dessen Grenzen der Existenz (neben Lösung und Dampf) durch zwei Temperaturen und die dazu gehörigen Drucke gegeben sind, trifft bei den Thoriumsulfathydraten diese Gesetzmässigkeit scheinbar nicht zu, indem man bei derselben Temperatur (beispielsweise bei 0°) gesättigte Lösungen verschiedener Hydrate herstellen kann. Diese Eigentümlichkeit wurde von Roozeboom darauf zurückgeführt, dass die Hydratisierungen und Dehydratisierungen der Thoriumsulfate ganz bedeutenden Verzögerungen ausgesetzt sind und nur sehr langsam vor sich gehen. Thatsächlich nehmen also die Thoriumsulfathydrate nur insofern eine Ausnahmestellung ein, als bei ihnen die Umwandlungserscheinungen — auch bei Gegenwart der stabilen Phase — mit sehr geringer Geschwindigkeit erfolgen.

Die Beziehungen der verschiedenen Hydrate zu einander und zum Anhydrid lassen sich nach Roozeboom etwa folgendermassen darstellen: Das Enneahydrat ist neben Lösung und Dampf stabil vom kryohydratischen Punkt (wenig unterhalb 0°) bis zu 43°. (Nach neueren Bestimmungen von Dawson und Williams [162] liegt die obere Stabilitätsgrenze bei 47°.) Oberhalb dieser Temperatar (43° resp. 47°) findet Umwandlung in das Tetrahydrat statt, dessen obere Existenzgrenze nahe bei 100° liegt. Indessen ist eine genaue Festlegung dieses Umwandlungspunktes bisher noch nicht gelungen, weil gleichzeitig mit dem Uebergang in Dihydrat, welches hier auftritt, sich eine zersetzende Wirkung des Wassers bemerkbar macht, so dass das sich abscheidende neue Hydrat stets etwas basisch ist. — Diese drei Hydrate können also in den angegebenen Temperaturintervallen stabile Systeme bilden; das Anhydrid dagegen, sowie das Okto- und das Hexahydrat können von ca. 0° bis 100° neben Lösung und Dampf keine stabilen Gleichgewichte geben, sondern befinden sich unter diesen Umständen stets in labilen Zuständen, und ebenso sind die Lösungen von Tetra- und Dihydrat unterhalb ihres unteren Umwandlungspunktes instabil. — Praktisch allerdings zeigen auch alle diese labilen Systeme wegen der sehr langsam verlaufenden Umwandlungserscheinungen eine relativ grosse Beständigkeit.

Dieser klaren Auffassung trat ganz neuerdings Wyrouboff (190) entgegen, indem er behauptet, dass die thatsächlich hier vorliegenden Verhältnisse im Widerspruch mit der Phasenlehre ständen. Nach Wyrouboff ist es vielfach möglich, dass bei gegebener Temperatur zwei — oder mehrere — verschiedene Lösungen mit dem gleichen festen Körper im Gleichgewicht stehen. Es sollen nämlich nach dem Auflösen eines festen Körpers die denselben aufbauenden „Molekularpartikeln" unverändert in der Lösung fortbestehen, so dass also zwei bei der gleichen Temperatur aus verschiedenen Hydraten hergestellte Lösungen nicht notwendig identisch sind. Trotzdem sollen beide Lösungen stabil sein, auch in Berührung mit dem Körper, der nicht zu ihrer Herstellung diente.

Derartige Verhältnisse liegen nun nach Wyrouboff beim Thoriumsulfat vor, was er auch durch einige, in ihren Ergebnissen nach der modernen Auffassung nicht leicht zu interpretierende Versuche darzuthun bemüht ist.

Es ist hier nicht der Ort, auf die Wyrouboffschen interessanten, wenn auch vom Standpunkte der Thermodynamik sehr zweifelhaften Ausführungen näher einzugehen. Da sie auch wenig geeignet sind, eine Uebersicht über die Umwandlungs- und Stabilitätsverhältnisse zu geben, so wurde es vorgezogen, bei der folgenden Schilderung der einzelnen Körper der theoretisch gut begründeten Roozeboomschen Auffassung im allgemeinen zu folgen.

a) Wasserfreies Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$ entsteht beim andauernden Erhitzen der Sulfathydrate auf ca. 300 ° bis 400 °; man stellt es am zweckmässigsten aus dem geglühten Oxyd dar, indem man dieses mit Wasser durchfeuchtet, sodann mit konzentrierter Schwefelsäure übergiesst und den Ueberschuss derselben vorsichtig abraucht. Unterlässt man das Durchfeuchten mit Wasser, so bleibt ein Teil des Oxydes unverändert. Das Anhydrid ist mikrokrystallinisch. Das spez. Gew. des Sulfates ist nach Krüss und Nilson (63) bei 17 ° = 4,2252; die spezifische Wärme fanden Nilson und Petterson (36) zu 0,0972.

Das Sulfatanhydrid löst sich reichlich in eiskaltem Wasser; allerdings dauert die Auflösung sehr geraume Zeit und zwar um so länger, je höher es vorher erhitzt war. Die entstehende Lösung ist, wie bereits erwähnt, bei allen Temperaturen (bis mindestens 100 °) im labilen Zustande und scheidet beim Stehen — freiwillig — Ennea- resp. Oktohydrat oder Tetrahydrat ab, je nach der Temperatur. Die Hydratisierung erfolgt nur sehr langsam und zwar nimmt die Ge-

schwindigkeit mit der Temperatur ab. Unter diesen Umständen kann von einer bestimmten „Löslichkeit" des Anhydrides nicht wohl gesprochen werden; immerhin lässt sich schätzen, dass die annähernd gesättigte Lösung bei 0° ca. 25 Gewichtsteile $Th(SO_4)_2$ auf 100 Teile Wasser enthält (74).

b) Enneahydrat des Thoriumsulfates, $Th(SO_4)_2 + 9H_2O$ erhält man in den meisten Fällen (vergl. Oktohydrat), wenn man die Lösung eines beliebigen Hydrates oder des Anhydrids zwischen 0° und ca. 40° verdunsten lässt[1]) (3, 19, 74). — Der Körper krystallisiert nach Topsoë (29) und Fock (170) monoklin, in glänzenden Prismen, die stets Zwillingsbildung zeigen. Die Löslichkeit im Wasser wurde von Demarçay (47), Roozeboom (74) und Wyrouboff (190) bestimmt; die folgende Tabelle, in der t die Temperatur, s die gelösten Teile $Th(SO_4)_2$ auf 100 Teile Wasser angibt, enthält die Zusammenstellung der erhaltenen Werte.

t°	s Demarçay	s Roozeboom	s Wyrouboff	t°	s Demarçay	s Roozeboom	s Wyrouboff
0°	0,88	0,74	—	32°	—	—	2,08
10°	1,02	0,98	—	40°	2,83	2,998	—
11°	—	—	0,95	44°	—	—	3,02
20°	1,25	1,38	—	50°	4,86	—	—
27°	—	—	1,67	51°	—	5,22	—
30°	1,85	1,995	—	55°	6,5	6,76	—

Da der Umwandlungspunkt des Enneahydrates in das Tetrahydrat bei 43° (nach Dawson und Williams [162] bei 47°) liegt, so beziehen sich die vier resp. drei letzten Werte auf Lösungen, die bezüglich des Enneahydrates übersättigt sind; ihre Bestimmung wurde nur ermöglicht durch die äusserst geringe Geschwindigkeit der Umwandlung. In Alkohol ist das Salz unlöslich (29).

c) Oktohydrat des Thoriumsulfates, $Th(SO_4)_2 + 8H_2O$ wurde zuerst von Cleve (29) beobachtet; es bildet sich nach Nilson und Krüss (40, 63), sowie nach Roozeboom (74) aus denselben Lösungen und unter denselben Umständen wie das Enneahydrat. Es ist noch nicht bekannt, welche besonderen Einflüsse die Bildung des Oktohydrates bewirken, man erhält vielmehr bald den einen, bald den anderen Körper. Bemerkenswert ist immerhin, dass Nilson und

[1]) Nach Wyrouboff entsteht oberhalb 20° nur ein Gemisch von Okto- und Enneahydrat, oberhalb 30° nur Oktohydrat.

Krüss aus einem Präparat, das aus Thorit von Brevig hergestellt war, nur das Oktohydrat gewinnen konnten. Die Temperatur soll jedenfalls ohne Einfluss auf die Bildung dieses Hydrates sein. Seine Löslichkeit fand Roozeboom zwischen 0° und 44° stets etwas grösser als die des Enneahydrates; die Lösungen sind daher in dem untersuchten Intervall labil und übersättigt in Bezug auf das letztere Salz; die Umwandlung in das Enneahydrat, die Roozeboom beobachtete, findet nur sehr langsam statt. Bei 42° geht das Oktohydrat — gleichfalls sehr langsam — in das Tetrahydrat über. — Das Oktohydrat bildet unansehnliche, warzenförmige Krystallaggregate.

Diese älteren Angaben sind nach Wyrouboff (190) durchaus unzutreffend. Das Oktohydrat soll sich vielmehr stets bilden, wenn man eine Sulfatlösung oberhalb 20° verdunsten lässt. Bei Temperaturen von 20° bis 30° ist dem Oktohydrat noch Enneahydrat beigemischt, zwischen 30° und 35° aber krystallisiert das Salz rein aus. Die Krystalle sind monoklin und nur durch sorgfältige optische Prüfung von den sehr ähnlichen Krystallen des Enneahydrates zu unterscheiden[1]). Hygroskopisch sind sie — entgegen Nilsons Angabe — nicht.

Für die Löslichkeit des Oktohydrates führt Wyrouboff die folgende Tabelle an, deren Bezeichnungsweise der obigen Tabelle analog ist.

t°	s Wyrouboff	s Roozeboom[2])
0	—	1,00
12	1,17	—
15	—	1,38
25	—	1,85
27	1,86	—
44	—	3,71
45	3,59	—

Die verschiedenen Messungsreihen stehen in gutem Einklang.

d) Hexahydrat des Thoriumsulfates, $Th(SO_4)_2 + 6H_2O$ besteht aus mikroskopischen Krystallnadeln. Das von Roozeboom (74) beschriebene Präparat[3]) war nach zweijährigem Stehen in einem mit

[1]) Ihre genaue krystallographische Charakteristik findet sich bei Wyrouboff (195).

[2]) Die hier angegebenen Zahlen sind nach Roozeboom nur Näherungswerte, weil sofort beim Lösen die Umwandlung beginnt und eine gesättigte (stabile) Lösung also gar nicht herstellbar ist.

[3]) Von Nilson herstammend.

Löschpapier bedeckten Becherglase aus einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung auskrystallisiert. Die Lösung hatte sonst nur Oktohydrat geliefert. Die Löslichkeit des Hexahydrates ist jedenfalls grösser als die des Ennea- oder Oktohydrates von 0° bis 60°, was darauf schliessen lässt, dass das Salz sich wenigstens in diesem Intervall durchaus in labilen Zuständen befindet. Dementsprechend wandelt es sich auch bei niederen Temperaturen in Enneahydrat, oberhalb 45° in Tetrahydrat um. Eine genaue Löslichkeitsbestimmung ist infolgedessen nicht möglich.

e) Tetrahydrat des Thoriumsulfates, $Th(SO_4)_2 + 4H_2O$, scheidet sich aus, wenn man Lösungen des Sulfates etwas oberhalb 47° verdunsten lässt. Da es sehr schwer löslich ist, so fällt es auch aus mässig konzentrierten Lösungen oft schon beim Erwärmen über die angegebene Temperatur direkt aus. Die Löslichkeit wurde von Demarçay (47) und Roozeboom (74) bestimmt. In der folgenden Tabelle über die Löslichkeit des Tetrahydrates entsprechen die Bezeichnungen den beim Enneahydrat benützten.

t°	s Demarçay	s Roozeboom	t°	s Demarçay	s Roozeboom
17°	9,41	—	55°	1,94	—
35°	4,50	—	60°	—	1,634
40°	—	4,04	70°	—	1,09
50°	—	2,54	75°	1,32	—
			95°	0,71	—

Die Löslichkeit nimmt demnach mit steigender Temperatur ab. In stabilen Zuständen ist der Körper etwa von 47° bis gegen 100°. Unterhalb 47° tritt — allerdings wieder sehr langsam — Umwandlung in das Okto- resp. Enneahydrat ein; die ersten drei Lösungen in der Tabelle sind also labil und in Bezug auf den letzteren Körper stark übersättigt. Beim Erwärmen der Tetrahydratlösung auf ca. 100° tritt neben Umwandlung in Dihydrat gleichzeitig auch hydrolytische Spaltung und Abscheidung eines basischen Salzes ein. — Das Tetrahydrat bildet wollige Nadeln und ist isomorph mit Uranosulfattetrahydrat (80). Das von Delafontaine (21) beschriebene Hydrat mit 4½ Molekeln Wasser ist nach Demarçay und Roozeboom identisch mit dem Tetrahydrat (47, 74), doch bestreitet Wyrouboff (190) die letzteren Angaben und behauptet vielmehr, dass das oben als „Tetrahydrat"

charakterisierte Salz einen Wassergehalt von $4^1/_2$ Mol. habe. Auch gibt er an, dass die hydrolytische Spaltung bereits oberhalb 50° beginne und dass die beobachtete starke Löslichkeitsabnahme dem Auftreten freier Säure zuzuschreiben sei.

f) Trihydrat des Thoriumsulfates, $Th(SO_4)_2 + 3H_2O$ soll nach Chydenius (19) und Cleve (29) beim Kochen einer Thoriumsulfatlösung ausfallen. Roozeboom (74) bezweifelt die Existenz dieses Körpers.

g) Dihydrat des Thoriumsulfats, $Th(SO_4)_2 + 2H_2O$ soll sich nach Chydenius (19) beim Erhitzen verdünnter Sulfatlösungen abscheiden. Roozeboom (74) erhielt es beim Entwässern der höheren Hydrate bei 110°. Es löst sich langsam, aber sehr reichlich in kaltem Wasser; in der so entstandenen labilen Lösung wandelt sich — je nach der Temperatur — das Dihydrat in Ennea- oder Tetrahydrat um, welche sich abscheiden. Erst oberhalb 100° würden — falls keine Zersetzung einträte — stabile Gleichgewichte möglich sein.

Saures Thoriumsulfat glaubte Berzelius (3) beim Abdampfen des neutralen Salzes mit Schwefelsäure erhalten zu haben. Jedenfalls ist die Existenz dieses Körpers noch nicht sichergestellt. Ebensowenig sicher charakterisiert ist das basische Salz, das sich nach Berzelius (3) bei Zusatz von wenig Ammoniak zu einer Thorsulfatlösung bilden soll. Ebenfalls ein basisches Salz von der Zusammensetzung $3(Th(SO_4)_2 + 2H_2O)$, $ThOSO_4 + 2H_2O$ beschreibt Demarçay (47); dieses entsteht, wenn man suspendiertes Tetrahydrat etwa 24 bis 48 Stunden auf 100° erwärmt. Es bildet ein im Wasser unlösliches Pulver. Durch Säurezusatz wird die Bildung des basischen Produktes verhindert.

Mischsalze des Thoriumsulfates.

Kaliumthoriumsulfat, $K_4Th(SO_4)_4 + 2H_2O$ erhält man, wenn man Kaliumsulfat in Krystallen in eine Thorsulfatlösung bringt, das sich ausscheidende schwerlösliche Mischsalz auswäscht und aus heissem Wasser umkrystallisiert (19). Der Körper löst sich ziemlich leicht in reinem Wasser, ist aber unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung, sowie in Alkohol. Er krystallisiert in undeutlichen Krystallen mit einspringenden Winkeln (3)[1]). Bei einer ähnlichen Bereitung erhielt Chydenius (19) auch feine Nadeln von der Zusammensetzung $K_8Th(SO_4)_6 + 2H_2O = 4K_2SO_4 + Th(SO_4)_2 + 2H_2O$.

Natriumthoriumsulfat, $Na_2Th(SO_4)_3 + 6H_2O$ bildet nach

[1]) Messungen von Wyrouboff (195).

Cleve (29) feine Nadeln; es ist auch in einer gesättigtsn Natriumsulfatlösung löslich.

Ammoniumthoriumsulfat, $(NH_4)_4Th(SO_4)_4$ krystallisiert nach Cleve (29) aus der gemischten Lösung der Komponenten in kompakten Prismen, die zu Krusten vereinigt sind. Es ist ziemlich löslich in Wasser und in gesättigter Ammonsulfatlösung.

Thoriumsulfit, $Th(SO_3)_2 + H_2O$ entsteht nach Cleve (29), wenn man Thoriumsulfat in wässeriger schwefliger Säure löst; es setzt sich beim Erwärmen dieser Lösung als amorphes weisses Pulver ab. Mit Alkalisulfiten scheint es Doppelverbindungen zu bilden; wenigstens hat Chavastelon (173) beobachtet, dass das gesamte Thor in Lösung bleibt, wenn man eine neutrale Lösung eines Salzes in überschüssiges neutrales Alkalisulfit hineinfliessen lässt.

Thoriumthiosulfat (?) entsteht nach älteren Angaben als unlöslicher, weisser, amorpher Niederschlag bei der Zersetzung löslicher Thorsalze mit Natriumthiosulfat. Die Fällung ist nicht quantitativ. Nach Truchot (160) und anderen neueren Autoren ist der in der Siedehitze gefällte Niederschlag nichts als Hydroxyd.

Thoriumselenit, $Th(SeO_3)_2 + H_2O$ ist nach Cleve (29) ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Beim Eindampfen dieses Körpers mit seleniger Säure kann man nach Nilson (31) saure Selenite der Zusammensetzung $2ThO_2$, $7SeO_2 . 16H_2O$ und $ThO_2 . 5SeO_2 . 8H_2O$ erhalten.

Thoriumselenat, $Th(SeO_4)_2 + 9H_2O$ bildet voluminöse Krystalle, ist an der Luft unveränderlich und verliert bei 120° 8 Molekel Wasser. Es krystallisiert monoklin, isomorph mit dem Enneahydrat des Sulfates. In Wasser ist der Körper nur wenig löslich (29). (100 Teile Wasser lösen bei 0° 0,4977 Teile Salz.) Sein spez. Gew. ist 3,026.

Thoriumtellurit entsteht durch doppelte Umsetzung und bildet leichte weisse, voluminöse Flocken (6).

Thoriumtellurat entsteht als weisser, flockiger Niederschlag bei der Umsetzung löslicher Thorsalze mit Telluraten; es ist im Ueberschuss des Thorsalzes nicht löslich (34).

3. Mit Sauerstoffsäuren der Stickstoffgruppe (N, P, As, Nb, B).

Thoriumnitrat krystallisiert nach Berzelius (3) und Cleve (29) aus einer Lösung von Thorerdehydrat in Salpetersäure beim Verdunsten über konzentrierter Schwefelsäure langsam in grossen, sehr hygroskopischen Tafeln von der Zusammensetzung $Th(NO_3)_4 + 12H_2O$;

dieser Körper verliert über Schwefelsäure leicht 8 Molekel Wasser. Fuhse (126) konnte diese Angaben nicht bestätigen; er erhielt vielmehr beim Krystallisieren der wässerigen Nitratlösung in der Wärme tetragonale Krystalle (Pyramiden mit abgestumpften Spitzen) mit 6 Molekeln Wasser, die sie über Schwefelsäure nicht verlieren. — Brauner (149) beschreibt ein Nitrat mit 5 Molekeln Wasser, welches aus stark salpetersaurer Lösung in grossen, farblosen Krystallen erhalten wurde. — Thoriumnitrat ist sehr leicht in Wasser und gleichfalls leicht in Alkohol löslich. Es existiert zweifellos eine grössere Reihe von Hydraten, deren Stabilitätsverhältnisse und Beziehungen zu einander aber noch der Klarstellung bedürfen.

Mischsalze des Thornitrates.

Mischsalze des Thornitrates sind in jüngster Zeit durch eine Untersuchung von Meyer und Jacoby (171) in grösserer Zahl bekannt geworden.

Kaliumthoriumnitrate: a) $KTh(NO_3)_5 + 9H_2O$ erhält man durch Lösen der Komponenten in Wasser oder verdünnter Salpetersäure und Verdunsten der Lösung; es bildet blättrige, seidenglänzende Krystalle, die im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure 6 Molekel Wasser abgeben. Dieser Körper wurde wahrscheinlich bereits von Berzelius (3) erhalten. — b) $K_2Th(NO_3)_6$ krystallisiert aus der Lösung der Komponenten in verdünnter Salpetersäure bei 80° aus. — c) $K_3H_3Th(NO_3)_{10} + 4H_2O$ entsteht aus einer stark salpetersauren Lösung der Komponenten; es wird durch Wasser sofort unter Bildung von KNO_3 und $Th(NO_3)_4 + 6H_2O$ resp. der anderen Mischsalze gespalten; beim Erhitzen verliert es $3HNO_3 + 4H_2O$.

Rubidiumthoriumnitrat, $Rb_2Th(NO_3)_6$ entsteht in der Kälte beim Verdunsten der in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gelösten Komponentenmischung. Gut ausgebildete Krystalle.

Caesiumthoriumnitrat, $Cs_2Th(NO_3)_6$ bildet sich wie das Rubidiumsalz und ist ihm auch sonst durchaus analog.

Natriumthoriumnitrat, $NaTh(NO_3)_5 + 9H_2O$ entsteht ebenso wie das analoge Kaliumsalz (a), dem es auch in Aussehen und Verhalten sehr ähnlich ist.

Ammoniumthoriumnitrate. — a) $(NH_4)Th(NO_3)_5 + 5H_2O$ bildet sich wie das Kaliumsalz a oder aus stark salpetersaurer Lösung; äusserlich ist es dem genannten Kaliumsalz ähnlich. — b) $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$ erhält man wie die analog zusammengesetzten Rubidium- resp. Caesiumsalze, jedoch nur wenn die Lösung einen (grösseren) Ueberschuss von Ammonnitrat enthält.

Magnesiumthoriumnitrat, $MgTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ erhält man, wenn man die wässerigen Lösungen der Komponenten mischt, mit Salpetersäure versetzt und über konzentrierter H_2SO_4 verdunsten lässt. Krystallisiert monoklin in grossen Krystallen.

Zinkthoriumnitrat, $ZnTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ entsteht wie das Magnesiumsalz und krystallisiert gleichfalls monoklin.

In der gleichen Weise kann man auch erhalten:

Nickelthoriumnitrat, $NiTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ in hellgrünen Krystallen,

Kobaltothoriumnitrat, $CoTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ in roten Krystallen,

Manganothoriumnitrat, $MnTh(NO_3)_6 + 8(?)H_2O$ in undeutlichen schwachrosa Krystallen.

Die Existenz basischer Nitrate ist vielfach vermutet worden, ist jedoch bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. In einer nachgelassenen Arbeit von Krüss (120) wird ein basisches Nitrat erwähnt, das beim Lösen von Thorerdehydrat in neutraler Nitratlösung entsteht; Analysen sind aber nicht vorhanden.

Thoriumphosphate. a) Thoriumorthophosphat.

α) Neutrales Salz, $Th_3(PO_4)_4 + 4H_2O$ [?] bildet sich nach Cleve (29) als voluminöser Niederschlag beim Vermischen einer Thornitratlösung mit Dinatriumorthophosphat; es ist in Essigsäure wenig löslich. Nach Volck (89) ist der so gewonnene Körper natriumhaltig und nicht einheitlich. Auch mit primärem und tertiärem Natriumphosphat erhielt Volck nicht das normale Phosphat, sondern stets nur natriumhaltige Körper.

β) Saures Salz, $ThH_2(PO_4)_2 + H_2O$ entsteht als voluminöser Niederschlag bei Zusatz von Orthophosphorsäure zu einer Thoriumchloridlösung. Es geht nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° in ein hornartiges Produkt über (29, 89). In kaltem Wasser ist es unlöslich, in Säuren leicht löslich.

b) Thoriumpyrophosphat, $ThP_2O_7 + 2H_2O$ entsteht nach Cleve (29) als voluminöser Niederschlag bei Zusatz von Pyrophosphorsäure zu einer Thoriumchloridlösung.

c) Thoriummetaphosphat, $Th(PO_3)_4$ erhielt Troost (57) bei der Einwirkung von trockenem Thoriumchlorid auf geschmolzene Metaphosphorsäure. Es bildet in Wasser unlösliche Krystalle, die man durch Auslaugen von der überschüssigen Phosphorsäure trennt. Viereckige, doppeltbrechende Tafeln des rhombischen Systemes. Das spez. Gew. ist bei 16,4° = 4,08.

Mischsalze der Thoriumphosphate.

Kaliumthoriumphosphate. — a) K_2O, $4ThO_2$, $3P_2O_5$[1]) erhielten Troost und Ouvrard (62) beim Auflösen von Thoriumdioxyd, Thoriumphosphat oder Thoriumchlorid in geschmolzenem Kaliummetaphosphat bis zur Sättigung nach dem Extrahieren der erkalteten Schmelze mit verdünnten Säuren als weisses Krystallpulver, das aus doppeltbrechenden Prismen bestand. Die Auslöschungsrichtung der Krystalle liegt der Achse parallel. Spez. Gew. bei $12^0 = 5{,}75$. Der Körper ist unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser.

b) K_2O, ThO_2, P_2O_5 entsteht wie a) aus den genannten Thoriumverbindungen und schmelzendem Kaliumpyrophosphat. Es bildet ein Pulver von optisch zweiachsigen Krystallen. Das spez. Gew. bei $7^0 = 4{,}688$. Der Körper löst sich in Salpetersäure (62).

c) $6K_2O$, $3ThO_2$, $4P_2O_5$ bildet sich aus den oben genannten Thoriumverbindungen mit schmelzendem Kaliumorthophosphat. Nach dem Auswaschen der löslichen Bestandteile der Schmelze erhält man hexagonale Lamellen vom spez. Gew. 3,95 bei 12^0. — Beim recht starken Erhitzen der Orthophosphatschmelze will Troost (62) Krystalle von Thoriumdioxyd vom spez. Gew. 9,876 bei 15^0 erhalten haben und zwar regulär krystallisierend.

Natriumthoriumphosphate. — a) Na_2O, $4ThO_2$, $3P_2O_5$ entsteht nach Troost und Ouvrard (67) genau wie das entsprechende Kaliumsalz (a) aus Natriummetaphosphat. Es bildet längliche trikline Prismen von starker optischer Aktivität. Das spez. Gew. ist bei $16^0 = 5{,}62$. Es ist unlöslich in Salz- und Salpetersäure sowie in Königswasser. Einen Körper gleicher Zusammensetzung hatte bereits Wallroth (52) erhalten, als er geschmolzenes Phosphorsalz mit ThO_2 absättigte; er bezeichnet aber die Krystalle als monokline Prismen. Im übrigen stimmt seine Beschreibung mit der von Troost und Ouvrard überein. — Sättigt man das Metaphosphat nicht vollständig mit der Thorverbindung ab, so erhält man eine vollkommen in Wasser lösliche Schmelze.

b) $5Na_2O$, $2ThO_2$, $3P_2O_5$ bildet sich beim Schmelzen von Thoriumverbindungen mit Natriumpyrophosphat (67). Beim Extrahieren der Schmelze mit Wasser geht ein Natriumthoriumphosphat in Lösung; es hinterbleibt ein aus farnkrautähnlichen Gebilden bestehendes

[1]) Die von den Autoren angewendete dualistische Schreibweise ist der Uebersichtlichkeit wegen beibehalten worden.

Krystallpulver von der oben angegebenen Zusammensetzung. Grössere Krystalle erhält man, wenn man unter Zusatz von Kochsalz schmilzt. Die Krystalle haben das spez. Gew. 3,843 bei 7° und sind stark doppelbrechend; sie lösen sich in Salpetersäure. — Setzt man beim Schmelzen viel Kochsalz zu, so soll man würfelförmige Krystalle von ThO_2 erhalten.

c) Na_2O, ThO_2, P_2O_5 entsteht, wenn man Natriumpyrophosphat mit ganz oxydfreiem Thoriumchlorid zusammenschmilzt. Der Körper bildet doppelbrechende Krystalle mit einer Auslöschungsschiefe von 10° und grossem Winkel der optischen Axen. Aus den Angaben von Troost und Ouvrard (67) ist nicht recht ersichtlich, welche Unterschiede für die Bildung der Körper b) und c) massgebend sind.

Bemerkenswert ist, dass man aus Thoriumverbindungen mit Natriumorthophosphat allein keine Verbindungen erhalten kann, und zwar wegen der Schwerschmelzbarkeit des letzteren Körpers. Setzt man zur Erhöhung der Fluidität der Schmelze Kochsalz zu, so erhält man dieselben Körper wie bei Anwendung von Pyrophosphat (67).

d) Ein Natriumthoriumpyrophosphat $Na_4Th(P_2O_7)_2 + 2H_2O$ erhielt Cleve (29), als er $ThP_2O_7 + 2H_2O$ in einer siedenden Lösung von Natriumpyrophospat löste und die filtrierte Lösung abkühlen liess. Der Körper bildet ein weisses Krystallpulver.

Thoriumphosphit $Th(HPO_3)_2 + 3H_2O$ entsteht nach Kauffmann (163) beim Vermischen einer Lösung von Thoriumnitrat mit einer Lösung von phosphoriger Säure als amorpher weisser Niederschlag, der sowohl in Wasser als auch in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich ist; langsam löst er sich in konzentrierten Mineralsäuren. Mit einem Wassergehalt von 8 Molekeln erhält man das Thoriumphosphit, wenn man an Stelle der phosphorigen Säure das Natriumsalz derselben Na_2HPO_3 anwendet. In seinen äusseren Eigenschaften und seinem Verhalten ist dieses Hydrat dem Trihydrat durchaus ähnlich.

Thoriumhyphophosphit $Th(H_2PO_2)_4$ bildet sich (163) in wasserfreiem Zustande als weisser feinkrystallinischer Niederschlag beim Vermischen einer Thornitratlösung mit unterphosphoriger Säure. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in konzentrierten Mineralsäuren. Ein Monohydrat des Thoriumhypophosphits entsteht bei der Umsetzung von Thoriumnitrat mit Natriumhypophosphit. Löst man das wasserfreie Salz in konzentrierter Salzsäure und lässt diese über freier Flamme langsam verdunsten, so scheiden sich allmählich derbe Krystallaggregate der Zusammensetzung $Th(OH)(H_2PO_2)_3 + 4H_2O$ aus,

die in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren leicht löslich sind. Aus dem Monohydrat soll man in der gleichen Weise diesen basischen Körper nicht erhalten können.

Thoriumsubphosphat $ThP_2O_6 + 11H_2O$ kann nach Kauffmann (163) erhalten werden beim Vermischen einer Thornitratlösung mit Natriumsubphosphat ($Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$) oder mit Unterphosphorsäure. Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, das weder in Wasser und in verdünnten Säuren und Alkalien noch in konzentrierten Säuren löslich ist.

Thoriumarsenat fällt aus sauren und neutralen Thorsalzlösungen durch Arsensäure als weisser, flockiger Niederschlag aus. Es ist unlöslich in Wasser und Arsensäure (3).

Thoriumniobat $5ThO_2$, $16Nb_2O_5$ erhält man im krystallisierten Zustande, wenn man zu einer Kaliumniobatlösung Thorsulfatlösung hinzusetzt und dann den Niederschlag mit Borsäure schmilzt. Es bildet prismatische Nadeln vom spez. Gew. 5,21 (110).

Thoriumborat ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der im Ueberschuss von Borsäure nicht löslich ist (3).

4. Mit Säuren der Kohlenstoffgruppe (C, Si).

Thoriumkarbonat. Das neutrale Salz ist nicht bekannt, denn beim Fällen von Thorsalzlösungen mit Karbonaten oder beim Einleiten von Kohlensäure in eine Suspension von Thorerdehydrat entstehen stets basische Karbonate (3, 19). Für einen aus Thoriumchloridlösung durch Natriumkarbonat erhaltenen Niederschlag, der zu glasigen Stücken eingetrocknet war, gibt Chydenius die Formel $2ThO_2$, $CO_2 + 8H_2O$ an.

Mischsalze des Thoriumkarbonates.

Es existieren gut charakterisierte Verbindungen des Thoriumkarbonates mit Alkalikarbonaten, von denen bisher am besten bekannt ist das Natriumthoriumkarbonat $Th(CO_3)_2$, $3Na_2CO_3 + 12H_2O$, welches von Cleve (29) dargestellt wurde. Es entsteht, wenn man zu einer Thorsalzlösung tropfenweise konzentrierte Natriumkarbonatlösung hinzufügt, bis sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, und dann die filtrierte Flüssigkeit mit Alkohol fällt. Das Salz bildet ein weisses, durch Wasser zersetzbares Krystallpulver. Es verliert über konzentrierter Schwefelsäure 8 Molekel Wasser, bei 100° C. aber 10 Molekel.

Thoriumsilikate. Die Mineralien Orangit, Thorit und Auerlith

sind im wesentlichen Thoriumsilikate. Die beiden ersteren enthalten 7 resp. 10 % Wasser, der letztere ausserdem noch 7 bis 8 % P_2O_5. (Vergl. den Abschnitt „Thormineralien“ p. 306.)

Künstliche Silikate sind von Troost und Ouvrard (66) durch Zusammenschmelzen der Komponenten dargestellt worden. Man erhält verschiedene Körper, je nach der Versuchstemperatur.

a) $ThSiO_4$ entsteht beim Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Thoriumdioxyd bei Weissglut unter Anwendung von Calciumchlorid als Flussmittel. Nach dem Auslaugen der erkalteten Schmelze mit Wasser und verdünnten Säuren hinterbleiben kleine prismatische Krystalle vom spez. Gew. 6,82 bei 16°, welche in Wasser unlöslich sind, von schmelzendem Kaliumbisulfat aber angegriffen werden.

b) $ThSi_2O_6 = ThO_2, 2SiO_2$ bildet sich, wenn man die unter a) genannten Materialien bei etwa 1100° C. schmilzt. Beim Auslaugen der Schmelze hinterbleiben durchsichtige Krystalle und opake Körner; diese entfernt man durch mechanisches Auslesen oder durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat, welches die Krystalle nicht angreift. Dieses Salz krystallisiert in triklinen Formen von starker Doppelbrechung mit einer Auslöschungsschiefe von ca. 31°. Ihr spez. Gew. bei 25° C. beträgt 5,56.

5. Mit Metallsäuren (Cr, Mo, W, V).

Thoriumchromat $Th(CrO_4)_2 + aq$ erhält man beim Behandeln von Thorerdehydrat mit Chromsäure, je nach den Konzentrationsverhältnissen entweder direkt als gelben Niederschlag (besonders in der Wärme) oder beim Einengen der klaren Lösung im Vakuum; es entsteht auch beim Vermischen einer siedenden Thornitratlösung mit einer Lösung von Kaliumchromat. Nach der letzteren Methode erhält man ein Salz mit 1 Molekel Wasser, während das langsam, bei gewöhnlicher Temperatur, aus der Lösung auskrystallisierende Chromat 3 Molekel Wasser enthält. Bei 120° verliert dies Trihydrat 2 Molekel Wasser und bei 180° gibt es auch das dritte Molekel ab. Das wasserhaltige neutrale Chromat ist schön orange gefärbt; das wasserfreie Salz ist gelb. Bei 22° C. löst sich ein Teil Chromat in 284 Teilen Wasser. — Vermischt man eine Thornitratlösung (1 Molekel) mit einer Kaliumchromatlösung (3 Molekel), so bildet sich zuerst ein Niederschlag, der sich aber bald wieder löst. Aus der klaren Lösung scheidet sich dann ein goldgelbes Präcipitat eines basischen Chromates $Th(OH)_2CrO_4$ aus, wobei sich die Flüssigkeit infolge von Bichromat-

bildung rot färbt[1]). Lässt man den Niederschlag in der Lösung stehen, so wandelt er sich in neutrales Chromat um. Es verlaufen also folgende Reaktionen nacheinander:

I. $Th(NO_3)_4 + 3\,K_2CrO_4 + H_2O = Th(OH)_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7 + 4\,KNO_3$.

II. $Th(OH)_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7 = Th(CrO_4)_2 + K_2CrO_4$.

Palmer (95), der diese ganzen Untersuchungen ausführte, schreibt die Konstitutionsformel des neutralen Chromates $Th\begin{matrix}\diagup Cr_2O_7 \\ \diagdown (OH)_2\end{matrix}$, weil 1 Molekel Wasser recht fest gebunden ist. — Die älteren Angaben über das Thoriumchromat von Berzelius (3) und Chydenius (19) weichen von den Resultaten Palmers ab; Haber (144) dagegen bestätigt die Existenz des Trihydrates, welches nach diesem Autor in rhombischen Tafeln krystallisiert.

Thoriummolybdat entsteht als weisser, flockiger Niederschlag beim Vermischen von Thorsalzlösungen mit Molybdatlösungen (3, 19); es ist löslich in Salzsäure.

Thoriumwolframat bildet sich nach Berzelius (3) beim Vermischen von Lösungen eines Thorsalzes und eines Wolframates.

Thoriumvanadat. Die ältesten Angaben über diesen Körper, die von Berzelius (3) herrühren, sind rein qualitativer Natur. Später stellte Cleve durch doppelte Umsetzung (29) ein Vanadat dar, dem er die Formel $Th_3O_{12}(V_2O_5)_4 \,.\, 16\,V_2O_5 + 6\,H_2O$ zuschreibt. Die Existenz dieses Körpers konnte Volck (89) nicht bestätigen. Er erhielt vielmehr beim Vermischen einer verdünnten Thoriumchloridlösung mit einer 8 %igen Ammonvanadatlösung einen Körper von der Zusammensetzung $ThO_2 \,.\, V_2O_5 + 6\,H_2O$ resp. $Th(H \,.\, VO_4)_2 \,.\, 5\,H_2O$. Diese Verbindung resultiert als gelber voluminöser Niederschlag, der im trockenen Zustande gelbgrün ist. Auch bei 100° C. werden die 5 Molekel Wasser nicht abgegeben. Dies Vanadat ist leicht löslich in Säuren.

Es gelang Volck nicht, beim Erhitzen von Thorsulfat mit Ammonvanadat eine Verbindung zu erhalten.

---

[1]) Muthmann u. Baur (175) erhielten beim Eintröpfeln von neutraler Kaliumchromatlösung in Thornitratlösung sofort neutrales Chromat.

B. Salze mit organischen Säureradikalen.

Thoriumformiat. α) Neutrales Salz: $Th(CHO_2)_4 + 3H_2O$ wurde zuerst von Berzelius (3) aus Ameisensäure und Thorerde erhalten. Die Zusammensetzung stellte Chydenius (19) fest, sodann wurde das Salz nochmals genau analysiert von Cleve (29). Das Thoriumformiat krystallisiert aus saurer Lösung in Tafeln; es verwittert an der Luft. Beim Trocknen über Schwefelsäure gehen $2H_2O$ und bei 100° C. 3 Molekel Wasser fort. Nach Berzelius löst sich das Salz unzersetzt in siedendem Wasser, dagegen soll es von kaltem Wasser unter Abspaltung von Säure zersetzt werden; in Alkohol ist es schwer löslich.

β) Ein basisches Salz: $Th(OH)_2(CHO_2)_2$ erhielt Haber (144) beim Kochen stark verdünnter Thorsalzlösungen mit Natriumformiat; es ist ein schwerer weisser Niederschlag, der aus mikroskopischen Hexaedern besteht.

Thoriumacetat. α) Neutrales Salz: $Th(C_2H_3O_2)_4$ bildet sich nach Chydenius (19) und Cleve (29) beim Auflösen von feuchtem Thoriumhydroxyd in nicht zu konzentrierter Essigsäure. Berzelius (3) konnte auf diese Weise kein krystallisiertes Produkt erhalten. Das Acetat entsteht auch nach Urbain (109) beim Behandeln des Thoriumsulfatoktohydrates mit einer gesättigten Ammoniumacetatlösung und Chydenius (19) erhielt es aus Thoriumchlorid und Essigsäure. Es krystallisiert aus seiner Lösung in feinen verfilzten Nadeln aus, die nach Cleve in 25 Teilen Wasser löslich sind. In verdünnter Essigsäure ist es kaum löslich. Es geht beim Erhitzen der Lösung wahrscheinlich in β über.

β) Basisches Salz $Th(OH)_2(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ erhielt Haber (144) beim Kochen einer mit Natriumacetat versetzten Thorsalzlösung. Es ist ein schwerer, feinkörniger Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in konzentrierten Mineralsäuren und Essigsäure leicht wieder löst.

Brenztraubensaures Thorium ist nach Berzelius (7) ein in Wasser löslicher Körper. Eine nähere Charakteristik fehlt.

Thoriumacetylacetonat $Th(C_5H_7O_2)_4$ entsteht nach Urbain (109), wenn man Thorerdehydrat, in Alkohol suspendiert, mit Acetylaceton behandelt, oder wenn man Natriumacetylacetonat auf Thoriumsalze einwirken lässt. Die in dieser Weise dargestellte Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft; den Rückstand nimmt man

mit Chloroform auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert das Thoriumacetylacetonat in monoklinen Krystallen aus. Es schmilzt bei 171 bis 172° und sublimiert im Vakuum. In Wasser ist es wenig löslich, dagegen löst es sich leicht in den meisten organischen Solventien (Alkohol, Aether, Chloroform, Aethylenbromid etc.) Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass dem Körper die oben angegebene Molekulargrösse zukommt (Gef. 630; ber. 628,4).

Thoriumoxalat. α) Neutrales Salz entsteht als schwerer weisser Niederschlag bei Zusatz von Oxalsäure zu neutralen und nicht zu stark sauren Thorsalzlösungen. Es ist unlöslich in Oxalsäure und nur wenig löslich in verdünnten Mineralsäuren (3); nach Cleve (29) ist es in reinem Wasser unlöslich, es löst sich aber in 13 554 Teilen Salzsäure von 3,2 %. In verdünnter (Normal-)Schwefelsäure ist es weniger löslich als die Oxalate der Ceriterden. Chydenius (19) und Cleve gaben für diesen Körper die Formel $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ an, Brauner (149) wies nach, dass das lufttrockene Salz 6 Molekel Wasser enthält.

β) Saures Thoriumoxalat: $Th_2H_2(C_2O_4)_5 + 9H_2O$ bildet sich nach Brauner (149) bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Lösungen von Ammonium-Thoriumoxalat und auch (gemischt mit neutralem Oxalat) beim Versetzen solcher Lösungen mit Mineralsäuren (145, 149).

γ) Thoriumoxalochlorid $3(ThO_2 . 2C_2O_3)ThCl_4 + 20H_2O$ entsteht nach Wyrouboff und Verneuil (142) in krystallisiertem Zustande beim Eindampfen einer salzsauren Lösung von Thoriumoxalat.

Mischsalze des Thoriumoxalates.

Mit Ammonoxalat sind mehrere Mischsalze bekannt. Bekanntlich löst sich Thoriumoxalat in Ammonoxalatlösungen auf (30), wobei sich, wenn überschüssiges Ammonoxalat vorhanden ist, nach Brauner (149) das komplexe Salz $Th(C_2O_4 . NH_4)_4 + 7H_2O$ bildet, welches auch mit 4 Molekeln Wasser und wasserfrei existiert. Dieser Körper ist in Lösung nur in Gegenwart von überschüssigem Ammonoxalat beständig. Von reinem Wasser wird er hydrolytisch gespalten und zwar sind die folgenden Reaktionsphasen anzunehmen:

a) $2Th(C_2O_4 . NH_4)_4 . 7H_2O + aq \rightleftarrows$
b) $Th_2(C_2O_4)_6(NH_4)_4 . xH_2O + 2(NH_4)_2C_2O_4 + (14-x)H_2O + aq \rightleftarrows$
c) $Th_2(C_2O_4)_5(NH_4)_2 . 7H_2O + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O + aq \rightleftarrows$
d) $2Th(C_2O_4)_2 . 6H_2O + 4(NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O + aq.$

Die sämtlichen Reaktionen, von denen b allerdings noch nicht ganz sichergestellt ist, sind also — wie durch die Pfeile angedeutet wird — umkehrbar, und es stellt sich demgemäss in einem System von Thoriumoxalat, Ammonoxalat und Wasser stets ein von der Konzentration und den relativen Massen der reagierenden Körper, sowie von Druck und Temperatur abhängiger Gleichgewichtszustand her, in dem wahrscheinlich die sämtlichen in den Gleichungen vorkommenden Molekelgattungen vorhanden sind. Aus diesem Umstande erklären sich die vielfach einander widersprechenden Angaben über die Löslichkeit von Thoriumoxalat in Ammonoxalatlösungen. (Vergl. p. 402, Glaser, Hintz u. Weber). Zur Charakteristik dieses Gleichgewichtes können die Angaben Brauners dienen, dass 0,14 bis 1,59 Molekel Ammonoxalat erforderlich sind, um bei Gegenwart von 19 bis 1028 Molekeln Wasser 1 Mol. Thoriumoxalat ohne sichtbare Zersetzung in Lösung zu halten. Aus den obigen Reaktionsgleichungen geht hervor, dass ausser dem normalen Thoriumoxalat $Th(C_2O_4 . NH_4)_4 + 7H_2O$ noch die Verbindungen $Th_2(C_2O_4)_6(NH_4)_4 . x H_2O$ sowie $Th_2(C_2O_4)_5(NH_4)_2 . 7 H_2O$ existieren, von denen die erste allerdings noch nicht im festen Zustande dargestellt worden ist.

Das normale Ammoniumthoriumoxalat — erhalten durch Lösen von Thoroxalat im Ueberschuss von Ammonoxalat — bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, aus denen es mit 7 Molekeln Wasser krystallisiert. Dies Heptahydrat verliert an feuchter Luft leicht 3 Molekel Wasser und geht in das Tetrahydrat über, welches sein gesamtes Wasser über Phosphorpentoxyd verliert. Das Tetrahydrat krystallisiert direkt aus beim freiwilligen Verdunsten einer Ammoniumthoriumoxalatlösung. — Das wasserfreie Salz wird noch nicht bei 127 ° zersetzt. Bei 150 ° dagegen zerfällt es, wobei unter anderem auch Cyangas entsteht (146, 149).

$Th_2(C_2O_4)_5(NH_4)_2 . 7 H_2O$ ist entweder amorph-kolloidal oder es bildet kleine Krystalle. Brauner erhielt es einmal aus einer Lösung von 29,324 g Thoroxalat (1 Mol.) und 24,55 g Ammonoxalat (3 Mol.) in ca. 900 ccm Wasser als kolloidalen Niederschlag, der nach Monaten krystallinisch wurde (149). — Bemerkenswert ist noch, dass in diesen Systemen auch labile Gleichgewichte (Uebersättigungserscheinungen) auftreten, wodurch die Sachlage noch weiter kompliziert wird. Wegen der Details muss auf die wertvolle Braunersche Originalarbeit (149) verwiesen werden.

Ein Kaliumthoriumoxalat $Th(C_2O_4K)_4 + 4 H_2O = Th(C_2O_4)_2, 2 K_2C_2O_4 + 4 H_2O$ bildet sich nach Cleve (29), wenn man Thoroxalat in siedender Kaliumoxalatlösung auflöst und die Flüssigkeit

sodann abkühlen lässt. Man erhält so harte weisse Krusten des Doppelsalzes, welches sich sowohl mit reinem als auch mit angesäuertem Wasser zersetzt, wobei das gesamte Thoroxalat abgeschieden wird.

Thoriumsuccinat (Bernsteinsaures Thorium) wurde zuerst von Berzelius (3) durch doppelte Umsetzung von Ammonsuccinat mit Thoriumsalzen erhalten. Es soll nach diesem Autor auch aus Bernsteinsäure und Thorerdehydrat zu erhalten sein. Kauffmann (163) stellte dieses Salz aus Kaliumsuccinat und Thornitrat dar; seine Analysen führten zu der Formel $\begin{matrix} CH_2 \cdot COO \\ | \\ CH_2 \cdot COO \end{matrix}\!\!>\!Th(OH)_2 + {}^1/_2\, H_2O$, während Berzelius die von ihm erhaltenen Körper — allerdings ohne Analyse — als Neutralsalze betrachtet. Das (basische) Thoriumsuccinat ist ein amorpher, weisser Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist.

Thoriummalat (Aepfelsaures Thorium). Das neutrale Salz ist noch unbekannt. Setzt man zu einer Thorsalzlösung Aepfelsäure und kocht lange Zeit, so fällt nach Haber (144) ein weisser, körnig krystallinischer Niederschlag aus, der sich rasch absetzt und in Wasser fast unlöslich ist. Die Analyse führte zu der Formel $Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$ =

$$\begin{matrix} HO-Th \\ HO-Th \end{matrix}\!\!\gtrless\!\begin{matrix} (COO-C_2H_3OH-COO) \\ (COO-C_2H_3OH-COO) \\ (COO-C_2H_3OH-COO) \end{matrix}$$

Thoriumtartrat (Weinsaures Thorium). Verbindungen von Thorium mit Weinsäure wurden zuerst dargestellt von Berzelius (3), der Weinsäure mit Thorerde absättigte und dabei weisses, flockiges, neutrales Salz erhalten haben will. Aus der sauren Auflösung desselben soll ein saures Salz krystallisieren, welches sich zum Teil in Alkohol löst und dabei wieder neutrales Salz hinterlässt, während in den Alkohol ein stärker saures Salz hineingeht. Eine Bestätigung dieser Angaben fehlt bisher, und da von Berzelius Analysen nicht angegeben sind, so darf man wohl an der Existenz dieser Körper zunächst noch zweifeln. — Bei der späteren Untersuchung der Tartrate des Thoriums wurde stets so gearbeitet, dass man Weinsäure auf Thorsalzlösungen einwirken liess. Hiebei erhält man nun je nach den relativen Mengen der angewandten Körper entweder sofort einen Niederschlag (Chydenius, Haber) oder aber zunächst eine klare Lösung, die später beim Verdunsten einen Niederschlag absetzt (Cleve). Es wird nämlich nach Kauffmann (163) bei vorsichtigem

tropfenweisen Zusatz von Weinsäure zu einer Thorsalzlösung der zuerst gebildete Niederschlag wieder gelöst und erst bei erhöhtem Weinsäurezusatz wird er dauernd. Genau dieselbe Erscheinung tritt ein bei tropfenweisem Zusatz von Thorsalz zu Weinsäure. Hieraus erklärt es sich, dass Chydenius (19) und Haber (144) von sofort entstehenden gelatinösen resp. flockigen, weissen Niederschlägen sprechen, während Cleve (29) sein Thoriumtartrat erst beim Verdunsten einer mit Weinsäure versetzten Thorchloridlösung erhielt. Kauffmann (163) stellte das Tartrat in der Weise dar, dass er zu einer Thornitratlösung so lange Weinsäure hinzufügte, bis der Niederschlag sich nicht mehr löste. Das so erhaltene Produkt ist ein fein krystallinisches Salz, das sich weder aus Wasser noch aus einem anderen Lösungsmittel umkrystallisieren lässt. Bei 105° lässt es sich völlig entwässern. Die Analyse dieses Produktes führte zu der Formel $Th_3(OH)_4(C_4H_4O_6)_4 + 22H_2O$; dieselbe Zusammensetzung — jedoch mit $5H_2O$ — hatte bereits Cleve für sein Tartrat angegeben und auch Haber nahm die Clevesche Formel an, neben der er noch die einfachere $Th(OH)_2(C_4H_4O_6)$ vorschlug, die aber nur schlecht mit den analytisch gefundenen Kohlenstoffwerten übereinstimmt. Die Clevesche Formel des wasserfreien Salzes ist durch Kauffmanns Untersuchung völlig sichergestellt.

Ein Mischsalz des Thoriumtartrates mit Kaliumtartrat $K_2Th(C_4H_4O_6)_3$ entsteht beim Absättigen von saurem Kaliumtartrat mit Thorerdehydrat in der Hitze und Abkühlen der Lösung. Es ist ein träglöslicher krystallinischer Körper, aus dessen Lösung die Thorerde durch Alkalien nicht fällbar ist (3, 29). Bemerkenswert ist überhaupt, dass alle weinsäurehaltigen Thorsalzlösungen von Alkalien oder Ammoniak nicht gefällt werden. Dies deutet auf die Bildung komplexer Thorium-Weinsäureionen hin.

Thoriumcitrat (Citronensaures Thorium). Berzelius (3) will beim Behandeln von Thorerdehydrat mit Citronensäure ein ungelöstes neutrales und ein gelöstes saures Salz erhalten haben; letzteres trocknete zu einem Gummi ein. Beide sind in Ammoniak löslich. Chydenius (19) erhielt ein Citrat beim Fällen von Thorsalzlösungen mit Citronensäure und ebenso arbeiteten Haber (144) und Kauffmann (163), die beide für ihre Produkte die Zusammensetzung

$$(C_3H_4(OH))(CO_2)_3 \equiv Th-OH$$

annehmen. Nach dem letzten Autor enthält das lufttrockene Salz 6 Molekel Wasser. Es ist ein amorphes Pulver, das in heissem

Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Auch die citronensäurehaltigen Lösungen von Thorsalzen werden durch Basen nicht gefällt.

Thoriumbenzoat wurde zuerst von Kauffmann (163) dargestellt. Er mischte 30 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ mit 13,3 g Benzoësäure in heisser alkoholischer Lösung, wobei der zuerst gebildete Niederschlag sich bald wieder löst. Sodann kühlte er die klare Flüssigkeit sehr langsam ab; es schied sich eine Krystallkruste des neutralen Salzes von der Zusammensetzung $Th(C_6H_5 . CO_2)_4$ aus, welches sich jedoch nicht umkrystallisieren liess. — Der bei anderen Mengenverhältnissen durch Benzoësäure aus Thorsalzlösungen ausgefällte Niederschlag ist amorph, unlöslich im Alkohol, Wasser und Aether und führte bei der Analyse zu der Formel $(C_6H_5 . CO_2)_7Th_2(OH), H_2O$; doch scheint ein einheitlicher Körper nicht vorzuliegen.

Thoriumsalicylat entsteht nach Kauffmann (163) als dicker, schwerer Niederschlag, wenn man zu einer Kaliumsalicylatlösung Thornitratlösung hinzufügt. Es ist amorph und unlöslich in Wasser, wenigslöslich in starkem Alkohol. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte am besten zu der Formel $(C_6H_4(OH)CO_2)_3 . Th(OH)$, obgleich die Differenzen noch ziemlich beträchtlich sind.

Thoriummetaoxyd und seine Derivate.

Bereits Berlin (12) hatte beobachtet, dass das durch Glühen von Thoriumoxalat entstehende Oxyd sich in seinen Eigenschaften wesentlich von dem durch Glühen des Thorerdehydrates hergestellten Oxyd unterscheidet. Bahr (25) ging dieser auffallenden Beobachtung weiter nach und stellte gleichfalls tiefgehende Differenzen in dem Verhalten der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte fest. Cleve (29) bestätigte Bahrs Angaben und setzte die Untersuchung des aus Oxalat hergestellten Oxydes fort. Er sprach die Ansicht aus, dass das letztere eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen Thordioxydes sei und nannte es Thoriummetaoxyd. Gegen diese Auffassung wendete sich Locke (91).

Er hatte beobachtet, dass das aus Hydrat hergestellte Dioxyd beim Glühen im Wasserstoffstrome Wasser abgab und dabei die Eigenschaften des Metaoxydes annahm[1]). Er schloss hieraus, dass bei der Umwandlung in das letztere eine Reduktion stattfände und zwar berechnete er aus der Menge des entstandenen Wassers, dass sich eine Verbindung der Zusammensetzung Th_3O_5 bilde. Die gleiche Re-

[1]) Diese Beobachtung wurde von Stevens bestätigt.

duktion zu Th_3O_5 würde nach Locke auch beim Glühen des Oxalates stattfinden.

Diese Auffassung erfuhr ganz entschiedenen Widerspruch durch Stevens (196) und Wyrouboff und Verneuil (141 u. 197). Der erstere besonders wies darauf hin, dass dem Lockeschen Versuch deswegen keine Beweiskraft zukäme, weil auch das schwach geglühte Thordioxyd hartnäckig chemisch gebundenes Wasser zurückhielte und ausserdem so hygroskopisch sei, dass es leicht in kurzer Zeit 2 bis 3 % Wasser aufnähme; erst beim starken, anhaltenden Glühen erhält man völlig wasserfreies Dioxyd.

Demnach scheint thatsächlich das Thoriummetaoxyd ein Isomeres (oder Polymeres) des gewöhnlichen Dioxydes zu sein, welches zu diesem etwa in demselben Verhältnis steht, wie die Metazinnsäure zur Zinnsäure.

Wesentlich weitere Aufklärungen haben aber auch — trotz vieler neuer Beobachtungen — die neueren Arbeiten von Stevens und Wyrouboff und Verneuil nicht gebracht und es herrscht auf diesem Gebiet noch eine derartige Unklarheit, dass es nur möglich ist, die verschiedenen Beobachtungen und Ansichten der einzelnen Forscher neben einander zu stellen, weil oft selbst über rein thatsächliche Fragen direkt widersprechende und nicht controlierbare Angaben vorhanden sind.

Thoriummetaoxyd entsteht beim Glühen von Thoriumoxalat oder beim Erhitzen von Thoriumoxyd im Wasserstoffstrome, nach Stevens kann es auch aus dem Nitrat erhalten werden; es zeigt eine rötliche Farbe. Dampft man es mit Salz- oder Salpetersäure ein, so erhält man einen Firnis, der noch geringe — variable — Mengen dieser Säuren enthält und in reinem Wasser zu einer opalescenten Flüssigkeit löslich ist. Ein in Wasser lösliches, sehr hygroskopisches Produkt von rein weisser Farbe erhält man auch beim Behandeln des Metoxydes oder des Oxalates mit gasförmiger Salzsäure bei mässiger Temperatur (Stevens). Das Produkt ist wesentlich chlorreicher als die durch wässerige Salzsäure erhaltene Substanz; bei Anwendung von Oxalat kann man sogar Produkte mit fast 10 % Chlor erhalten. Diese Körper lösen sich klar in Wasser, wenn sie viel Chlor enthalten, bei geringerem Chlorgehalt geben sie eine opalescente Lösung; auch in schwach wasserhaltigem Alkohol sind sie in der Kälte klar löslich, beim Erhitzen werden diese Lösungen zuerst opalescent und dann trübe, beim Abkühlen aber klären sie sich wieder. Die wässerigen Lösungen lassen beim Abdampfen eine glasartige Masse zurück, die sich in Wasser wieder auflöst.

Säuren fällen aus den klaren oder opalescenten Lösungen Niederschläge aus, die noch — je nach der angewandten Säure — negative Reste (etwa Cl oder NO_3) enthalten. Bahr bezeichnete bereits diese Niederschläge als „Chlorid“ resp. als „Nitrat“. Cleve dagegen, der die durch Säuren gefällten Körper wiederholt in Wasser löste und wieder ausfällte, erhielt schliesslich nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen „opalartigen“ Körper, der nur sehr wenig Chlor enthielt, sodass eine irgendwie wahrscheinliche Formel nicht aufgestellt werden konnte. Auch Locke ist der Ansicht, dass die durch Säuren gefällten Produkte die negativen Reste nur als zufällige Verunreinigungen enthalten und er erteilt ihnen — entsprechend seiner oben mitgeteilten Ansicht — die Formel $Th_3O_5 + H_2O$. Ebenso betrachtet Locke auch den direkt beim Abdampfen des Metaoxydes mit Salzsäure verbleibenden Rückstand als das Hydrat $Th_3O_5 + H_2O$, so dass also bei diesem Prozesse lediglich eine Hydratation eingetreten wäre.

Stevens dagegen schliesst sich bezüglich dieses letzteren und der durch Säuren ausgefällten Körper sowie bezüglich der von ihm aus Metaoxyd oder Oxalat durch trockene Salzsäure hergestellten Produkte der älteren Anschauung an und betrachtet sie als „anormale Oxychloride“ von der Zusammensetzung $ThO_2 . xThCl_4$[1]). Er nennt sie „Metaoxychlorid“ und denkt sie entstanden durch partielle Ersetzung des im Metaoxyd enthaltenen Hydroxyles durch äquivalente Chlormenge [2]).

Diese Auffassung von der Zusammensetzung des Metaoxychlorides wurde gewonnen auf Grund quantitativer Versuche, bei denen das ausgetretene Wasser und das aufgenommene Chlor bestimmt wurden. Besonders betont Stevens, dass das Metaoxychlorid nicht als eine Verbindung $ThO_2 . xHCl$ (die also ohne Austritt von Wasser gebildet wäre) zu betrachten sei. Gerade entgegengesetzter Ansicht sind aber Wyrouboff und Verneuil, deren Versuche ergeben hatten, dass die Bildung des Metaoxychlorides stattfindet, ohne dass Wasser aus dem Molekel austritt [3]).

[1]) Wie auf Körper mit derartig wechselndem Chlorgehalt der Begriff der chemischen Verbindung angewendet werden kann, ist noch nicht ganz klar.

[2]) Stevens gibt an, dass gasförmige Salzsäure auf völlig trockenes Metoxyd überhaupt nicht einwirke. Bei der Bildung des Metaoxychlorides soll ein Teil des noch gebundenen Wassers austreten, ohne dass Ersetzung durch Chlor stattfindet. Hierdurch erklärt es sich, dass die abgegebene Wassermenge wesentlich grösser ist, als das Aequivalent des aufgenommenen Chlors.

[3]) Wyrouboff und Verneuil benutzten zu ihren Versuchen auf Rotglut erhitztes Oxyd.

Die klaren oder opalescenten Lösungen des Metaoxychlorides werden nach Stevens auch durch Neutralsalze und durch sehr grosse Mengen Wasser, nicht dagegen durch Alkohol gefällt. Sie zeigen eine saure Reaktion, die aber nicht auf eine Abspaltung von Salzsäure zurückgeführt werden kann, weil auch die mit absolutem Alkohol ausgekochten Präparate dieselbe Reaktion geben. Dass die saure Reaktion nicht durch freie Salzsäure hervorgerufen wird, wird noch schlagender dadurch bewiesen, dass in den Lösungen des Metaoxychlorids durch Silbernitrat kein Chlor nachweisbar, d. h. dass es nicht als Ion vorhanden ist[1]).

Die Lösungen des Metaoxychlorids — resp. nach Locke des Hydrates — werden auch durch Ammoniak gefällt; es entsteht hiebei ein flockiger, leicht filtrierbarer, chlorfreier Niederschlag, den Stevens als Metathorhydroxyd resp. Metathorsäure bezeichnet[2]). Dieser Körper ist weniger basisch als das gewöhnliche Hydroxyd: so z. B. absorbiert er aus der Luft keine Kohlensäure; er geht aber allmählich in das normale Hydroxyd über. Das Metathorhydroxyd ist in verdünnten Mineralsäuren löslich[3]), wenn diese nicht im Ueberschuss angewandt werden; setzt man aber zu dieser Lösung einen Ueberschuss von Säuren hinzu, so erhält man wieder Niederschläge, die — je nach der zugesetzten Säure aus Metaoxyd — Sulfat, — Chlorid oder — Nitrat bestehen. Dagegen ist das Hydrat auch in überschüssiger Essigsäure bei längerem Stehen löslich (Stevens).

Locke will, je nachdem er die Lösungen in der Siedehitze oder bei 40° fällte, durch Ammoniak zwei Hydrate erhalten haben, die er als $Th_3O_5 + H_2O$ resp. $Th_3O_5 + 2H_2O$ formuliert. $Th_3O_5 + H_2O$ hält er lediglich für eine andere Modifikation des durch Säuren fällbaren Niederschlages.

Erwähnenswert ist noch die Auffassung von Wyrouboff und Verneuil über das Thoriummetaoxyd. Sie zählen diesen Körper zu den von ihnen charakterisierten „kondensierten Oxyden", betrachten es also als ein Polymerisationsprodukt des gewöhnlichen Oxydes. Das in der gewöhnlichen Art bereitete Metoxyd besteht jedoch aus zwei Verbindungen, die sich durch den Grad der „Kondensation" unterscheiden. Durch Salpetersäure verschiedener Konzentration lassen sich diese Oxyde in Form salzartiger Verbindungen getrennt ausfällen; diesen letzteren werden die recht komplizierten Formeln $(ThO_2)_{24}(HNO_3)_4$

[1]) Diese Beobachtung wurde auch von Wyrouboff und Verneuil gemacht.

[2]) Cleve analysierte ein Produkt der Zusammensetzung $Th_4O_7(OH)_2$.

[3]) Cleve und Locke behaupten das Gegenteil.

resp. $(ThO_2)_{10}(HNO_3)_4$ beigelegt. — Da hier die Theorie der kondensierten Oxyde nicht näher erörtert werden kann, so muss wegen der Details und der Begründung dieser Auffassung von Wyrouboff und Verneuil auf das Original (141 u. 197) verwiesen werden.

Thoriumsuperoxyde.

Verbindungen des Thoriums, welche mehr Sauerstoff enthalten, als das Dioxyd, entstehen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Salze des Thoriums, sowie auf das normale Oxydhydrat.

Lecoq de Boisbaudran (56) konstatierte, dass man bei der Behandlung von Thoriumacetat in der Hitze mit Wasserstoffsuperoxyd einen weissen Niederschlag erhält, der aus Jodkalium Jod freimacht, und somit wahrscheinlich ein höheres Oxyd des Thoriums enthält. Ebenso fand Cleve (59), dass Wasserstoffsuperoxyd in neutralen Thoriumsulfatlösungen eine Fällung erzeugt, deren Zusammensetzung annähernd mit der Formel Th_2O_7, SO_3 übereinstimmte. Auch aus neutralen oder fast neutralen Thoriumnitratlösungen erhielten Wyrouboff und Verneuil (140) durch Wasserstoffsuperoxyd Körper, in welchen neben Salpetersäure ein höheres Oxyd des Thoriums vorhanden war. — Die Bildung von Thoriumsuperoxydverbindungen aus Neutralsalzen und Wasserstoffsuperoxyd scheint demnach eine ganz allgemeine Reaktion zu sein.

Um die so entstehenden Körper, welche — wie erwähnt — stets noch Säurereste enthalten, von diesen zu befreien, behandelt man sie mit Ammoniak. Es gelang auf diese Weise Cleve (l. c.), einen schwefelsäurefreien Körper zu erhalten, der im feuchten Zustande 8,87 %, im trockenen Zustande aber 7,67 % aktiven Sauerstoff enthielt, während für ein Superoxyd Th_2O_7 die theoretische Menge aktiver Sauerstoff 9,06 % beträgt.

Einfacher und zweckmässiger verfährt man nach Lecoq de Boisbaudran zur Gewinnung der Thoriumsuperoxyde resp. ihrer Hydrate in der Weise, dass man (in der Kälte) auf Thorsalzlösungen gleichzeitig Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd einwirken lässt. Man erhält sodann einen weissen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach Analysen von Lecoq de Boisbaudran zwischen $ThO_{3,7}$ bis $ThO_{3,48}$ schwankt. Die mittlere Zusammensetzung wäre demnach $ThO_{3,595}$, was mit der Cleveschen Formel Th_2O_7 annähernd übereinstimmt. (Der geringe Ueberschuss an aktivem Sauerstoff ist wohl auf eine kleine Menge absorbierten Wasserstoffsuperoxydes zurückzuführen).

Bestätigt und ergänzt wurden diese älteren Resultate durch eine neuere Untersuchung von Pissarjewsky (172), welcher sein Material nach der Methode von Lecoq de Boisbaudran herstellte.

Das frisch ausgefällte Superoxydhydrat ist in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd löslich; mit konzentrierter Säure entwickelt sich Ozon. Die Analyse ergab, dass diesem Hydrat ein Oxyd Th_2O_7 zu Grunde liegt. Diese Oxydationsstufe ist jedoch sehr unbeständig; denn das Superoxydhydrat verliert sowohl beim Aufbewahren unter Wasser in einer kohlensäurefreien Atmosphäre als auch auf einer Thonplatte über Schwefelsäure und Natronkalk bald einen Teil seines Sauerstoffs und geht in ein Oxyd ThO_3 über, das seinerseits unter den gleichen Versuchsbedingungen kaum innerhalb 24 Tagen einen Sauerstoffverlust erleidet. Dagegen wird beim Erwärmen auf 100 bis 105° auch dies Superoxydhydrat alsbald völlig zersetzt. — Aus diesen Feststellungen scheint hervorzugehen, dass zwei Superoxyde des Thoriums — Th_2O_7 und ThO_3 —, wenigstens in Form von Hydraten bestehen, von denen das erste sehr zersetzlich, das zweite relativ beständig ist.

Pissarjewsky hat auch die thermochemischen Daten für die Thoriumsuperoxyde bestimmt. Er fand für die Lösungswärme von $^1/_2(Th_2O_7)$ als Hydrat in viel verdünnter Salpetersäure im Mittel den Wert + 17,184 cal. und berechnete hieraus die Zersetzungswärme dieses Körpers in Thordioxydhydrat und Sauerstoff aus folgenden Daten:

17,184	—	29,893	+	23,100 . $^3/_2$	=	+ 21,941 cal	
Lösungswärme von Thoriumsuperoxydhydrat		Lösungswärme von Thordioxydhydrat		Reaktionswärme $H_2O + O = H_2O_2$		Zersetzungswärme von Th_2O_7-Hydrat	

Demnach ist die Bildungswärme dieses Körpers — 21,941 cal. Die Bildungswärme des Hydrates von ThO_3 wurde experimentell ermittelt zu — 13,953 cal. Pissarjewsky folgert aus einem Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden Werten für Zirkonsuperoxyd und Cersuperoxyd, dass das Thoriumsuperoxyd von diesen drei Körpern die relativ grösste Beständigkeit besitzt, entsprechend seinem hohen Atomgewichte.

Verbindungen des Thoriums mit den Elementen der Schwefelgruppe (S, Se, Te).

Thoriumsulfide.

Trotz vieler verschiedenartigen Versuche ist man bisher noch nicht im stande gewesen, die Verbindungen des Thoriums mit Schwefel,

welche zweifellos vorhanden sind, hinreichend zu charakterisieren, so dass auf diesem Gebiete selbst über die elementarsten Fragen noch Unsicherheit herrscht.

Metallisches Thorium verbrennt nach Berzelius (3) beim Erhitzen in Schwefeldampf mit hellem Glanze; es bildet sich dabei ein gelbes Pulver — Schwefelthorium —, welches beim Zusammendrücken glänzend wird. Beim Rösten dieses Pulvers sublimiert Schwefel und Thordioxyd bleibt zurück. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure greifen dieses Schwefelthorium kaum an, ebenso verhält sich Königswasser in der Kälte; in der Hitze aber wird das Schwefelthorium durch Königswasser unter Entwickelung von Stickstoffoxyden zu Thoriumsulfat oxydiert. Auf nassem Wege konnte Berzelius ein Sulfid nicht darstellen.

Als Nilson (41) den Berzeliusschen Versuch — Erhitzen von Thoriummetall in Schwefeldampf oberhalb des Siedepunktes des Schwefels — wiederholte, erhielt er eine schwarze Masse, deren Zusammensetzung und Eigenschaften nicht angegeben sind.

Ein dunkles Sulfid wollen auch Moissan und Etard (108) erhalten haben durch Erhitzen von Thoriumcarbid in Schwefeldampf; die Verbindung löste sich in Salzsäure.

Chydenius (19) versuchte, Schwefelthorium durch starkes Glühen von Thordioxyd (aus Oxalat) in einem Strome von Wasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf darzustellen. Er erhielt dabei ein schwarzes Sulfid, dem er die Zusammensetzung ThS_2 zuerteilte und in der folgenden Weise beschreibt: Dieser Körper wird beim Reiben grau und metallglänzend; er löst sich nicht in Chlorwasserstoffsäure[1]), nur sehr schwer in Salpetersäure, leichter dagegen in Königswasser. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet sich Thoriumdioxyd und Kaliumsulfid. Mit Chlor erhält man Chlorthorium; beim Glühen in Wasserstoff gibt er keinen Schwefel ab. Das spez. Gew. ist = 8,29.

Als derselbe Versuch bei niedrigerer Temperatur wiederholt wurde, bildete sich ein anderer Körper mit 84,14 bis 84,60 % Th, den Chydenius als Oxysulfid von der Zusammensetzung $ThS_2 + 2\,ThO_2 = Th_3S_2O_4$ ansprach.

Diese Angaben von Chydenius wurden nun durchaus widerlegt durch neuere sorgfältige Untersuchungen von Krüss und Volck (84, 87). Zunächst konnte festgestellt werden, dass die schwarze Farbe

[1]) Vergl. die widersprechende Angabe von Etard.

des nach dem Chydeniusschen Verfahren dargestellten Produktes lediglich auf eine Beimengung von Kohle zurückzuführen ist, die von einer Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs herrührt; sodann wurde auch der Nachweis erbracht, dass die beiden von Chydenius angegebenen Formeln ThS_2 und ThS_2, $2ThO_2$ nicht richtig sind. — Krüss und Volck fanden das Verhältnis Th : S annähernd wie 1 : 1; die Analysenergebnisse sind aber viel zu schwankend, um sichere Schlüsse aus denselben ziehen zu können. Krüss (87) hält es für das Wahrscheinlichste, dass sich bei der Chydeniusschen Reaktion ein mit Kohle und vielleicht mit etwas ThS verunreinigtes Thoriumoxysulfid ThOS bildet; das Auftreten eines Gemisches von ThO_2 und ThS_2 hält er für ausgeschlossen.

Zum weiteren Studium der Schwefelthoriumverbindungen untersuchte Krüss (87) auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Thoriumhalogenverbindungen bei Ausschluss von Luft. Er verwendete zu diesem Zwecke die Abdampfrückstände, die man erhält, wenn man eine salzsaure Thoriumchloridlösung resp. eine solche mit Kalium- oder Ammoniumchlorid versetzte Lösung zur Trockne eindampft. (Es verbleiben dann — wie bereits früher erwähnt — Oxychloride wechselnder Zusammensetzung). Erhitzt man nun diese Körper unter völligem Ausschluss jeder Spur von Luft und Feuchtigkeit im Schwefelwasserstoffstrome, so resultieren hellbraune Produkte[1]), deren Analyse noch am besten auf die Formel des Oxychlorides ThOS stimmte. Immerhin sind die Analysenzahlen — besonders bei Anwendung des Kaliumdoppelsalzes — nur sehr wenig übereinstimmend, so dass man das Oxysulfid noch keineswegs als wohldefinierten Körper betrachten kann, wenn auch die Existenz der Verbindung ThOS nach diesen Versuchen wahrscheinlicher ist als die Existenz der von Chydenius mit ThS_2 resp. $Th_3S_2O_4$ bezeichneten Körper. — Die erwähnten hellbraunen Produkte lösen sich langsam in konzentrierter Salpetersäure und in Königswasser.

Thoriumselenid

bildet sich nach Moissan und Etard (108) beim Erhitzen von Thoriumcarbid in Selendampf unterhalb Rotglut; der Körper wird von Salzsäure unter Entwickelung von Selenwasserstoff zersetzt. Eine Analyse des Körpers ist in der Litteratur nicht angegeben.

[1]) Etwa vorhandenes Ammonchlorid sublimierte heraus, während das bei Anwendung von Kaliumthoriumoxychlorid verbleibende Chlorkalium vor der Analyse mit Wasser ausgewaschen wurde.

Es mag hier erwähnt werden, dass man Verbindungen von Thorium mit dem dem Selen analogen Tellur bisher noch nicht dargestellt hat.

Verbindungen des Thoriums mit Elementen der Stickstoffgruppe.

Thoriumnitrid (Stickstoffthorium) ist in reinem und gut charakterisiertem Zustande erst in neuester Zeit dargestellt worden. Chydenius (19) konstatierte, dass sich Thoriumdioxyd beim Glühen in Ammoniak oder Ammoniak und Wasserstoff nicht verändert. Als er dagegen ein trockenes Gemisch von Thoriumchlorid und Ammonchlorid im Salzsäurestrome glühte, bis keine Salmiakdämpfe mehr entwichen, erhielt er ein lockeres, weisses Pulver, welches aus viel Thorerde und einer geringen Menge einer Stickstoffthoriumverbindung (Nitrid oder Amid) bestand, wie sich aus einer Ammoniakentwickelung beim Schmelzen der Substanz mit Kali ergab. Ein ähnliches Produkt erhält man auch beim Erhitzen von Thoriumchlorid im Ammoniakstrome.

Als Moissan und Etard (108) Thoriumcarbid im Ammoniakstrome bei dunkler Rotglut erhitzten, entwickelte sich Wasserstoff und der Rückstand enthielt ein Nitrid, da sich beim Schmelzen desselben mit Kaliumcarbonat Ammoniak entwickelte. Isolieren liess sich das Nitrid (oder Amid?) jedoch nicht. (Vergl. auch Thoriumcarbid p. 370.)

In jüngster Zeit beobachtete Matignon (177), dass beim Erhitzen eines Gemisches von Thordioxyd und Magnesium oder Aluminium in einer Stickstoffatmosphäre das Gas beträchtlich absorbiert wird; hieraus schloss er, dass sich der Stickstoff mit dem sich bildenden Thorium bei hoher Temperatur direkt zu Nitrid vereinigt. Um diesen Körper in reinem Zustande darzustellen, erhitzte er metallisches Thorium (das Präparat enthielt 74 % Metall) in einem Rohre in Stickstoff auf sehr hohe Temperatur. Der Stickstoff wurde stark absorbiert; das erhaltene Produkt zeigte die Zusammensetzung Th_3N_4[1]). Der Körper ist bei Rotglut nicht dissoziiert; er zersetzt Wasser in der Kälte nur langsam, schneller in der Hitze entsprechend der Gleichung $Th_3N_4 + 6\,H_2O = 3\,ThO_2 + 4\,NH_3$. Auch durch Salzsäure oder Kalilauge wird er unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Er brennt in Sauerstoff, ohne das lebhafte Erglühen des Metalles zu zeigen (188).

[1]) Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Gewichtsvermehrung bei der Aufnahme von Stickstoff und aus der bei der Zersetzung mit Salzsäure oder Kalilauge gebildeten Ammoniakmenge.

Thoriumphosphid. Beim Erhitzen von Thorium in Phosphordampf vereinigen sich die Elemente nach Berzelius (3) zu einem dunkelgrauen, metallisch glänzenden, graphitähnlichen Pulver, dem Thoriumphosphid, welches von Wasser nicht angegriffen wird und beim Erhitzen zu einem phosphorsauren Salz verbrennt. Analyse sowie nähere Charakteristik fehlen.

Verbindungen des Thoriums mit den Elementen der Kohlenstoffgruppe.

Von den hier möglichen Verbindungen ist bisher nur das Carbid untersucht worden.

Thoriumcarbid, ThC_2 wurde zuerst von Troost (81) in unreinem Zustande erhalten, als er versuchte, metallisches Thorium durch Schmelzen von Thorerde mit Kohle im elektrischen Ofen darzustellen. Genau untersucht wurde dieser Körper von Moissan und Etard (108), die zur Gewinnung des reinen krystallisierten Produktes die folgende Vorschrift angeben: 72 g ThO_2 und 6 g Kohle werden, aufs innigste gemischt, in kleine, cylinderförmige Stücke gepresst und dann im elektrischen Ofen bei 50 Vol mit einem Strome von 900 Amp. erhitzt. Man erhält so eine gut geschmolzene Masse von krystallinischem Bruch, in der man unter dem Mikroskop gelbe durchsichtige Krystalle erkennt, die zeitweilig mit etwas Graphit verunreinigt sind. Bei 18° ist das spez. Gew. 8,96. (Das Troostsche Produkt hatte ein spez. Gew. von 10,15 bei 15°.)

Konzentrierte Säuren greifen das Carbid wenig an; dagegen wirken verdünnte Säuren heftig darauf ein. Ebenso wird es von geschmolzenem Kaliumcarbonat, Kaliumchlorat und Kaliumnitrat unter Erglühen zersetzt.

Das Thoriumcarbid tritt auch schon mit kaltem Wasser leicht in Reaktion; dabei entwickelt sich ein Gasgemisch von Acetylen (ca. 47 bis 48 %), Methan (ca. 27 bis 31 %), Aethylen (ca. 5,5 %) und Wasserstoff (ca. 16 bis 18 %). In geringer Menge bilden sich auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe.

In Sauerstoff brennt das Carbid leicht mit schwachem Glühen; in Schwefeldampf soll es sich in ein dunkles Sulfid verwandeln, welches — abweichend von dem Chydeniusschen Sulfid — von Salzsäure angegriffen wird. Im Selendampf verglimmt es bereits unterhalb Rotglut zu Selenid (Vergl. p. 368).

Gasförmige Salzsäure greift das Carbid bei dunkler Rotglut unter Wärmeentwickelung an, wobei sich das wenig flüchtige Chlorid bildet.

Halogene wirken natürlich gleichfalls heftig auf den Körper ein, Schwefelwasserstoff zersetzt ihn langsam bei Rotglut.

Erhitzt man das Carbid bei dunkler Rotglut im Ammoniakstrome, so entwickelt sich Wasserstoff und es bildet sich eine Thoriumstickstoffverbindung, welche dadurch kenntlich ist, dass der Rückstand beim Glühen mit Kaliumcarbonat Ammoniak entwickelt.

Werden bei der Darstellung des Thoriumcarbides die angegebenen Gewichtsverhältnisse nicht eingehalten, so erhält man kein reines Produkt. Als z. B. Moissan und Etard (119) in der oben beschriebenen Weise im elektrischen Ofen 26,4 g Thordioxyd mit 2,4 g Kohle (entsprechend der Gleichung $ThO_2 + 2C = Th + 2CO$) erhitzten, resultierte eine Schmelze mit glänzendem metallischen Bruch, welche auch Thoriumnitrid[1]) enthielt, im übrigen aber wohl aus Thoriumcarbid gemischt mit etwas metallischem Thorium bestand. Moissan und Etard nennen sie „fonte de thorium"; ihre Analyse ergab Th = 91,16 %, C = 7,83 %, N = 0,88 %. (ThC_2 enthält 90,64% Th und 9,36 % C.) Diese Substanz ist sehr hart; sie ritzt Glas, aber nicht Quarz. Ihre Dichte bei 17° C ist 9,47. Mit Chlor, Brom und Jod tritt beim Erhitzen leicht Reaktion ein, ebenso mit Sauerstoff, Schwefeldampf und Schwefelwasserstoff. Mit kaltem Wasser gibt diese Thoriumschmelze eine wenig lebhafte Gasentwickelung; das entstehende Gasgemisch ist natürlich je nach der Natur des verwendeten Produktes verschieden. Im Allgemeinen ist es reicher an Wasserstoff, als das durch das reine Carbid erzeugte Gas. So zeigte z. B. eine aus der Zersetzung eines solchen Materiales stammende Gasprobe die folgende Zusammensetzung: Acetylen 15,23 %, Aethylen und Homologe 6,01 %, Methan 30,32 %, Wasserstoff 48,44 %.

Bemerkenswert ist noch eine Angabe von Troost (81), wonach man beim nochmaligen Erhitzen des von ihm erhaltenen unreinen Carbides mit Thorerde eine metallische Masse (Th?) erhält, die sich an feuchter Luft nicht zersetzt — im Gegensatz zu dem sich unter dem Einflusse von Feuchtigkeit wie Kalk aufblähenden Carbid. Nähere Angaben über diese „metallische Masse" fehlen jedoch.

Thoriumwasserstoff.

Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen von metallischem Thorium auf Rotglut in einer Wasserstoffatmosphäre.

Zur Darstellung des Thoriumwasserstoffs erhitzte Winkler (78)

[1]) Wahrscheinlich aus Luftstickstoff gebildet.

ein Gemisch von ThO_2 (1 Molekel) mit Magnesium (2 Atome + 20 % Ueberschuss) in einem einseitig geschlossenen Glasrohr, welches am offenen Ende mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat verbunden war. Der Wasserstoff wurde lebhaft absorbiert und es resultierte ein grauschwarzes Produkt, welches — bei den angegebenen Verhältnissen — 0,50 % H enthielt. Bei Mangel an Magnesium zeigte das Reaktionsprodukt eine hellbräunliche Farbe und enthielt nur 0,13 % H. Nach Winklers Analysen besteht das grauschwarze Produkt der Hauptsache nach aus einer Verbindung ThH_2; doch verläuft die Reaktion nicht glatt nach der Formel $ThO_2 + 2Mg + 2H = ThH_2 + 2MgO$.

Die Beobachtungen Winklers wurden von Matignon (178) bestätigt, der den beschriebenen Versuch in ähnlicher Anordnung wiederholte. Dagegen weichen seine Angaben über die Zusammensetzung des Thoriumwasserstoffs von denen Winklers beträchtlich ab. Als Matignon und Délepine (188) nämlich metallisches Thorium (mit 74 % Metall) in Wasserstoff auf Rotglut erhitzten, erhielten sie ein Produkt, das bei der Zersetzung mit Salzsäure die doppelte Wasserstoffmenge entwickelte als die entsprechende Quantität Metall[1]). Hieraus würde auf die Formel ThH_4 zu schliessen sein. Dieselbe Formel ergab sich auch aus der bei der Wasserstoffaufnahme stattfindenden Gewichtsvermehrung[2]), sowie aus der Wasserbestimmung bei der direkten Verbrennung.

Auch die Angaben über das Verhalten des Thoriumwasserstoffs weichen in einigen Stücken bei den beiden Autoren voneinander ab. Nach Winkler ist der Körper leicht entzündlich und verbrennt mit Flamme unter lebhaftem Erglühen; in Sauerstoff gibt er eine blendende Flammenerscheinung. Matignon und Délepine dagegen berichten, dass der Thoriumwasserstoff beim Erhitzen in einer kleinen Röhre bei Luftgegenwart zunächst stets explodiert, indem der Wasserstoff entweicht, sodann erst verbrennt das Metall; in Sauerstoff aber brennt die Verbindung, ohne das lebhafte Erglühen des verbrennenden Metalles zu zeigen; das Hydrür dissoziiert auch leicht, sogar bei Rotglut.

Es ist aus den vorhandenen Angaben noch nicht festzustellen, ob Matignon und Délepine die von Winkler beschriebene Ver-

---

[1]) $Th + 4HCl = ThCl_4 + 2H_2$
$ThH_4 + 4HCl = ThCl_4 + 4H_2$.

[2]) Statt 1,72 % (ber.) wurden 1,70 % H aufgenommen.

bindung in Händen hatten, oder ob mehrere Thoriumwasserstoffe (ThH_2 und TH_4) bestehen; in jedem Falle bedarf die geschilderte Reaktion noch einer weiteren Untersuchung.

Die Methoden zur Darstellung reiner Thorverbindungen.

Für die Darstellung chemisch reiner Thoriumverbindungen aus den Mineralien in grösserem Massstabe kamen früher vor der Ausbreitung der Gasglühlicht-Industrie fast ausschliesslich Thorit und Orangit in Betracht, während heute hierzu fast nur Monazitsande verwendet werden. Aus diesen letzteren stammen denn auch die zahlreichen zur Zeit im Handel erhältlichen mehr oder weniger reinen Thoriumpräparate.

Wie ein Blick auf die Tabellen von Thorit-, Orangit- und Monazitanalysen (p. 308, 310, 311) lehrt, sind die das Thorium begleitenden Elemente bei den ersteren zwei Mineralien wesentlich anderer Natur als bei dem letzteren.

Thorit und Orangit enthalten an Verunreinigungen hauptsächlich Kalk und Eisenoxyd, sodann vielfach Uran, Thonerde und in geringeren Quantitäten Bleioxyd, Mangan, Magnesia, Alkalien und Phosphorsäure. Nur in relativ geringer Menge treten die sogenannten „seltenen Erden" auf[1]). Bei den Monaziten dagegen bilden die seltenen Erden die Hauptmengen der basischen Bestandteile, gegen welche die übrigen Verunreinigungen kaum in Betracht kommen.

Auf Grund dieser Verhältnisse kann man die zur Reindarstellung von Thorverbindungen vorgeschlagenen Methoden nach dem Ausgangsmaterial, für welches sie ausgearbeitet sind, in zwei grosse Gruppen teilen, wie dies weiter unten zur Erleichterung der Uebersicht geschehen ist. Allerdings ist diese Systematik aus zwei Gründen nicht gerechtfertigt: erstens kommt fast stets beim Orangit und Thorit auch die Trennung des Thors von den seltenen Erden vor, so dass die zu lösenden Probleme dieselben werden wie beim Monazit; und zweitens sind oftmals in den beiden verschiedenen Fällen die gleichen Methoden verwendet worden[2]). Wenn trotzdem die angegebene Einteilung be-

[1]) Es soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass bei älteren Analysen die seltenen Erden wohl vielfach übersehen sind oder wegen der mangelhaften Methoden nicht abgeschieden wurden. Wenn aber ihre Quantität im Vergleich zu der vorhandenen Thorerdemenge auch nur gering ist, so erschweren sie doch die Reinigung ganz erheblich.

[2]) Besonders in der ersten Zeit der technischen Monazitverarbeitung sind sicher die für Thorit ausgearbeiteten Methoden angewendet worden.

nutzt wird, so hat dies seinen Grund darin, dass die eigentlich naturgemässe Einteilung der Methoden — nach den bei ihnen verwendeten Trennungsprinzipien — keine Anwendung finden kann, weil vielfach — besonders in neuerer Zeit — eine ganze Reihe von Reaktionen vereinigt und kombiniert worden sind, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen.

Um das Verständnis der einzelnen Methoden zu erleichtern, sollen zunächst diejenigen Reaktionen besprochen werden, welche zur Isolierung des Thoriums in mehr oder weniger reinem Zustande von den begleitenden Elementen dienen können, wobei jedoch nur diejenigen Berücksichtigung finden, die für das Thorium selbst charakteristisch sind.

A. Die den Trennungsmethoden zu Grunde liegenden Prinzipien.

Sowohl die Abscheidung der sauren Bestandteile (SiO_2, P_2O_5) aus den zur Verarbeitung auf Thorpräparate dienenden Mineralien, als auch die Entfernung der gewöhnlichen basischen Verunreinigungen, wie etwa Blei, Zinn, Uran, Eisen, Mangan, Magnesium, Calcium und Alkalien, bieten keinerlei bemerkenswerte Schwierigkeiten, weil die Eigenschaften aller dieser Körper nach vielen Richtungen hin von denen des Thoriums verschieden sind. Dagegen besitzt bekanntlich das Thorium viele Aehnlichkeit mit den seltenen Erden und von diesen wird es denn auch hartnäckig durch alle gewöhnlichen Reinigungsoperationen begleitet. Da nun — wie bereits früher erwähnt — stets auch im Orangit und Thorium auf die Gegenwart seltener Erden gerechnet werden muss, und da diese im Monazit in weit grösserer Menge vorhanden sind als die Thorerde selbst, so bildet das eigentliche Problem bei der Reinigung der Thorerde die Entfernung der seltenen Erden. Infolgedessen liegt denn auch bei fast allen Methoden — vielleicht mit Ausnahme der ältesten — der Schwerpunkt in den Operationen, die die Befreiung des Thoriums von den seltenen Erden bezwecken und die zahlreichen Vorschläge zur Darstellung reiner Thorerde, die oft auf merkwürdige Reaktionen gegründet sind, bezwecken stets im Wesentlichen die Lösung des erwähnten Problems.

Ueber die verschiedenen Prinzipien, die zur Isolierung des reinen Thoriums von den begleitenden seltenen Erden dienen sollten, ist nun ganz allgemein zu bemerken, dass keines derselben es bisher ermöglicht, in einer Operation zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Es handelt sich vielmehr — wie bei allen bekannten Trennungsmethoden für die seltenen Erden — stets nur um eine fraktionierte Trennung,

bei der nach und nach durch stete Wiederholung der gleichen Operation die Bestandteile des zu trennenden Gemisches einzeln in annähernd reinem Zustande erhalten werden.

Charakteristisch für diese „fraktionierte Reinigung" ist, dass es mit Hilfe neuer verfeinerter Methoden immer wieder gelang, in dem vorher als „rein" betrachteten Thoriummaterial Verunreinigungen nachzuweisen, so dass sich im Laufe der Zeit die Ansichten über das, was man als reines Thorium zu bezeichnen hätte, wesentlich geändert haben.

Die erwähnenswerten, minder bekannten Reaktionen und Eigenschaften der Thoriumverbindungen, die zur Reindarstellung dieses Körpers vorgeschlagen und benutzt wurden, sind die folgenden:

1. Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Hydratationsstufen des Thoriumsulfates. Bereits bei der Besprechung des Thoriumsulfates wurde erwähnt, dass dieser Körper sich nach dem Entwässern bei 300° bis 400° als Anhydrid in recht beträchtlichen Mengen in Eiswasser löst, sich in der Lösung aber — besonders bei etwas erhöhter Temperatur (20° C.) — in Ennea- resp. Oktohydrat verwandelt, welches wegen seiner sehr geringen Löslichkeit sodann zum grössten Teile auskrystallisiert. Dies Verhalten ist sehr charakteristisch für das Thorium. Nur bei den Ceriterden findet man — wie neuere Untersuchungen zeigten — ähnliche Verhältnisse. Trotzdem aber lässt sich auch von diesen Körpern das Thorium auf Grund des geschilderten Verhaltens isolieren, wenn nur geringe Mengen derselben vorhanden sind. (Methode von Krüss und Nilson.)

Auch das bei 47° aus dem Enneahydrat entstehende Tetrahydrat des Thoriumsulfates ist wesentlich schwieriger löslich als das erstere, so dass beim Erhitzen von Thorsulfatlösungen auf annähernd 100° der grösste Teil des Thoriums ausfällt, während die anderen verunreinigenden Elemente in Lösung bleiben.

2. Unlöslichkeit des Kaliumthoriumsulfates in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Ebenso wie bei den Ceriterden ist auch beim Thorium das Kaliumdoppelsulfat in gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslich. Da bei den gesamten eigentlichen Yttererden das entsprechende Salz mehr oder weniger löslich ist, so gestattet dies Verhalten des Kaliumthoriumsulfates eine Trennung des Thoriums von den Yttererden und von anderen Elementen, die auch in Kaliumsulfatlösung leicht lösliche Kaliumdoppelsulfate bilden.

3. Fällbarkeit des Thoriums durch Natriumthiosulfat. Natriumthiosulfat fällt das Thorium bei Siedehitze aus neutralen und auch aus schwach sauren Salzlösungen fast quantitativ aus, während

die sämtlichen anderen seltenen Erden nicht oder nur in geringer Menge gefällt (mitgerissen?) werden. (Vergl. 124). Eine vollständige Reinigung des Thoriums ist nur durch wiederholte Fällung mit Natriumthiosulfat möglich. (Zirkon wird durch Natriumthiosulfat gleichfalls gefällt.)

4. Löslichkeit des Thoriumoxalates in Ammonoxalat. Unter Bildung eines Ammoniumthoriumoxalates wird Thoroxalat in der Hitze leicht von überschüssigem Ammonoxalat gelöst, während die Oxalate von Cer und den Didymkomponenten sich fast gar nicht lösen, Lanthanoxalat sich zwar löst, aber beim Verdünnen und Abkühlen der Lösung wieder abscheidet, während das Thor gelöst bleibt. Diese Reaktion (30) hat sich als ausserordentlich fruchtbar für die Reindarstellung von Thoriumverbindungen erwiesen, obgleich auch sie nur eine fraktionierte Abtrennung des Thoriums gestattet und obgleich sie nur dann guten Erfolg hat, wenn die einmal ermittelten Versuchsbedingungen (149) (Konzentration, Temperatur etc.) eingehalten werden. Die Löslichkeit des Thoriumoxalates in Ammonoxalat soll wesentlich erhöht werden durch Zusatz von Ammonacetat.

5. Fällbarkeit des Thoriums durch Kaliumazid. Beim Behandeln einer neutralen Lösung der gemischten seltenen Erden incl. Thorium mit einer Lösung von Kaliumazid (KN_3) in der Siedehitze wird allein das Thorium als Hydroxyd gefällt, während die sämtlichen anderen Erden in Lösung bleiben. (Dennis.) Diese Reaktion beruht wahrscheinlich darauf, dass das zuerst (in der Kälte) gebildete Thoriumazid beim Erhitzen total hydrolysiert wird.

6. Fällbarkeit des Thoriums aus neutralen Lösungen durch Wasserstoffsuperoxyd. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird aus neutraler Lösung beim Erhitzen auf 60° nur das Thorium quantitativ gefällt, wenn die begleitenden seltenen Erden (vornehmlich Cer) in sehr geringen Mengen vorhanden sind. Es bildet sich bei dieser Reaktion ein Superoxyd des Thoriums (vielleicht eine salzartige Verbindung des Superoxydes) [Wyrouboff und Verneuil].

7. Das Thorium bildet ein chloroformlösliches Acetylacetonat, während die übrigen seltenen Erden keine analogen normalen Verbindungen geben. Es ist demnach möglich, ein durch seltene Erden verunreinigtes Thorium zu reinigen, indem man es in das Acetylacetonat überführt und dieses aus Chloroform umkrystallisiert. (Urbain.)

8. Löslichkeit von Thoriumsulfit in überschüssigem, neutralem Alkalisulfit. Beim Eingiessen einer neutralen Thorsalz-

lösung in einen Ueberschuss von neutralem Alkalisulfit tritt keine Fällung ein, während bei der gleichen Behandlung der Lösungen von Cer, Lanthan, Praseodidym und Neodidym diese Erden als Sulfite fast vollständig ausfallen. Bei dieser Arbeitsweise geht aber aus Erdgemischen stets ein Teil des Thoriums mit in den Niederschlag hinein, während ein Teil der anderen Erden in Lösung bleibt. Deswegen muss die vollständige Trennung der Erden nach anderen Methoden erfolgen. (Chavastelon.)

9. Schwerlöslichkeit des Thoriumchromates. Das Chromat des Thoriums, das aus neutralen Salzlösungen durch Kaliumchromat ausgefällt werden kann, ist wesentlich schwerer löslich als die Chromate der Cerit- und Yttererden, so dass man also bei der fraktionierten Fällung einer mit den seltenen Erden verunreinigten Thorsalzlösung mit Kaliumchromat zuerst reines Thor abscheiden kann. (Muthmann und Baur.)

B. Die Praxis der Darstellungsmethoden für reine Thorpräparate.

I. Verfahren zur Gewinnung von Thorpräparaten aus Orangit und Thorit.

Orangit und Thorit sind durch Säuren leicht zersetzliche Silikate. Sie werden am einfachsten in der Weise aufgeschlossen, dass man das feingepulverte (nicht geglühte) Material mit Salzsäure oder Schwefelsäure — event. mehrmals — behandelt [1]), das Gemisch trocken dampft, um die überschüssige Säure zu entfernen und sodann die ganze Masse auf eine höhere Temperatur (etwa 300° bis 400°) erhitzt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Hierauf wird — wenn Salzsäure angewendet wurde — der Rückstand mit wenig Säure aufgenommen und die abgeschiedene Kieselsäure abfiltriert. Bei Anwendung von Schwefelsäure zum Aufschluss ist es vorzuziehen, den trockenen Rückstand vorsichtig in Eiswasser einzutragen, wobei sich bekanntlich das wasserfreie Thoriumsulfat, sowie die seltenen Erden reichlich lösen, während Kieselsäure und manche anderen Verunreinigungen zurückbleiben. Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Lösung wird dann nach den weiter unten geschilderten Methoden behandelt.

Eine sehr originelle Aufschlussmethode rührt von Troost (67) her. Er hatte beobachtet, dass beim Erhitzen von Thorit oder Orangit

[1]) Hiebei bildet sich eine gelbliche Gallerte; oftmals tritt Chlorentwickelung ein, wenn höhere Oxyde (von Mn z. B.) vorhanden sind, die die Salzsäure oxydieren.

unter Kohlezusatz im elektrischen Ofen die Kieselsäure sich verflüchtigt. Dies kommt wahrscheinlich so zu stande, dass zunächst Reduktion zu Silicium und dann Reoxydation eintritt. Jedenfalls ist es auf diese — allerdings nicht sehr einfache — Weise möglich, die gesamte Kieselsäure aus dem Mineral herauszudestillieren. Die zurückbleibenden Basen können durch eine beliebige Säure in Lösung gebracht werden.

1. Nach der Methode von Berzelius (3) entfernt man aus der nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure erhaltenen Lösung zunächst Zinn und Blei durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat von den Sulfiden wird sodann mit Ammoniak versetzt, wodurch die Thorerde zusammen mit Uran, Eisen und Mangan ausgefällt wird. Noch feucht löst man den gut ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und dann engt man die Lösung in der Hitze stark ein, wobei sich allein das Thorium — in Form der wolligen Nadeln des schwerlöslichen Sulfattetrahydrates — abscheidet. Dies Sulfat filtriert man — am besten recht heiss — ab und führt es entweder direkt durch Glühen in Dioxyd über oder zersetzt es mit Ammoniak. — Um auch das noch in den Mutterlaugen vorhandene Thorium zu gewinnen, neutralisiert man diese mit Ammoniak, fällt das Thorium mit Oxalsäure und wäscht den filtrierten Niederschlag mit oxalsäurehaltigem Wasser aus, wobei Eisen, Mangan und Uran in Lösung bleiben. Das Oxalat wird verglüht (es enthält natürlich alle etwa vorhandenen seltenen Erden). — Zweckmässiger noch ist es, aus den mit Kaliumcarbonat neutralisierten Mutterlaugen durch eine heiss gesättigte Lösung von Kaliumsulfat das Thorium als Kaliumthoriumsulfat auszufällen und dieses nach dem Lösen in Wasser durch Ammoniak zu zersetzen. Hierbei bleibt allerdings das Thorium manganhaltig und muss durch Lösen in Schwefelsäure und Erhitzen dieser Lösung gereinigt werden. — Etwa vorhandene Ceriterden verbleiben bei dem nach dieser letzteren Methode aus den Mutterlaugen gewonnenen Thorium. Sie können nach Nilsons Verfahren entfernt werden.

2. Methode von Damour (11). Kieselsäure und die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle werden nach Berzelius entfernt. Sodann fällt man aus der sauren Lösung durch Oxalsäure das Thorium aus (zusammen mit etwa vorhandenen seltenen Erden), während Al, Fe, Mn, Ca, Mg und Uran zum grössten Teile in Lösung bleiben. Das unreine Thoroxalat wird nun in Ammoncarbonat gelöst, wobei noch vorhandener Kalk und Magnesia, sowie der grösste Teil der Ceriterden zurückbleiben. (Yttererden werden gleichfalls mit dem Thorium

gelöst.) Aus der entstandenen Lösung kann man durch Ammonsulfid noch geringe Mengen von Eisen und Blei fällen. Nachdem diese Körper durch Filtration entfernt sind, schlägt man aus dem Filtrat das Thorium in beliebiger Weise nieder. Es kann jedenfalls nach den obigen Angaben noch die Yttererden enthalten, die dann etwa durch Kaliumsulfat zu entfernen sind.

3. Methode von Delafontaine (21). Das fein gepulverte Mineral wird mit Wasser durchfeuchtet und sodann mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt. Beim Stehen erwärmt sich die Masse freiwillig, so dass die Hauptmenge der überschüssigen Säure verdampft. Wenn die Masse trocken geworden ist, so erhitzt man auf 400 ° bis 500 ° C., so lange noch saure Dämpfe fortgehen. Den Rückstand trägt man unter Umrühren in kalt gehaltenes Wasser ein, wobei sich alle löslichen Salze lösen. Man filtriert das Ungelöste ab und erhitzt das Filtrat auf 100 ° C., so dass das Sulfattetrahydrat ausfällt. Zur weiteren Reinigung des Thorium muss man das Sulfat nach dem Entwässern wieder lösen und durch Erhitzen ausfällen. — Das in den Mutterlaugen noch enthaltene Thorium kann durch Kaliumsulfat ausgefällt werden. — Die Anwendung des Delafontaineschen Verfahrens setzt ein recht reines Material voraus.

4. Methode von Chydenius (19) [und Bergemann (13)]. Nachdem das Mineral in der gewöhnlichen Weise aufgeschlossen und von den durch Schwefelwasserstoff fällbaren Elementen befreit ist, wird die thorhaltige Lösung mit Ammoniak gefällt. Den Niederschlag löst man wieder in Salzsäure und neutralisiert die Lösung mit Ammoniak, worauf man eine heiss gesättigte Kaliumsulfatlösung zusetzt. Es fällt das schwer lösliche Kaliumthoriumsulfat aus, während Eisen, Mangan und Uran in Lösung bleiben sollen. Nach dem Auswaschen wird das Doppelsulfat wieder in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt. Das Hydroxyd kann man nochmals in Salzsäure lösen, dann das Thorium wieder als Oxalat ausfällen und dieses in geeigneter Weise in Dioxyd überführen. — Es ist klar, dass die etwa vorhandenen Ceriterden nach diesem Verfahren stets beim Thorium bleiben werden, so dass man die Chydeniussche Vorschrift wohl nur immer intermediär verwenden kann. Sie ist besonders geeignet, um die Yttererden aus dem Thorium zu entfernen. — Ein sehr ähnliches Verfahren ist bereits vor Chydenius von Bergemann zur Thoritanalyse benützt worden.

5. Methode von Nilson (40, 63). Während Berzelius und Delafontaine (vergl. oben) zur Reinigung des Thoriums die

Umwandlung des Sulfatenneahydrates in das Tetrahydrat benutzten, machte Nilson zu dem gleichen Zwecke von dem Uebergange des leicht löslichen Anhydrides in das relativ schwer lösliche Enneahydrat Gebrauch. In seiner älteren Arbeit führte Nilson die erste Behandlung des Minerales (Thorit von Arendal) bis zur Fällung des eisen-, mangan- und uranhaltigen Thorerdehydrates genau nach der oben angegebenen Vorschrift von Berzelius aus. Sodann aber wurde das unreine Hydrat in Salzsäure gelöst und das Thorium mit Oxalsäure gefällt; das Oxalat wurde verglüht und die unreine Thorerde durch Schwefelsäure in Sulfatanhydrid übergeführt. Dies löste Nilson in Eiswasser und führte es durch gelindes Erwärmen in Enneahydrat über, welches alsbald auskrystallisierte. Bei systematischer Wiederholung dieser letzteren Operation konnte er schliesslich reine Thorpräparate erhalten.

Später bildete Nilson in Gemeinschaft mit Krüss (63) dieses Reinigungsverfahren weiter aus. Da diese neuere Methode sehr sorgfältig ausgearbeitet ist, und wirklich ein von Ceriterden freies Material liefern kann, so soll sie hier genauer beschrieben werden:

Das Mineralpulver (2 kg Thorit von Brevig) wurde mit Wasser und Schwefelsäure (im geringen Ueberschuss) angerührt, die entstehende Masse eingetrocknet, pulverisiert und durch Erhitzen von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Den trockenen Rückstand trug man in 6 bis 7 Teile Eiswasser ein und zwar recht langsam und vorsichtig, damit sich nicht sogleich grössere Mengen von Sulfathydrat bilden konnten. Der ungelöste Rückstand (zum Teil aus Enneahydrat bestehend) wurde wieder erhitzt, um alles Thorium in das Sulfatanhydrid überzuführen und nochmals mit Eiswasser behandelt, wobei alles Thorium in Lösung ging. Hierauf filtrierte Nilson die Kieselsäure ab und befreite sie durch Abpressen von aller Mutterlauge. Das stark gelbe Filtrat kochte er mit Ammoniak, filtrierte den entstandenen Niederschlag ab und wusch ihn völlig kalkfrei. Durch diese Behandlung sind die Alkalien und alkalischen Erden völlig entfernt. Die Metallhydroxyde auf dem Filter löste man in Salzsäure; diese Lösung wurde mit Oxalsäure gefällt. Durch Dekantieren der gemischten Oxalate mit heissem Wasser konnte dann alles Eisen extrahiert werden. Diese Oxalate wurden abgesaugt, getrocknet und geglüht. Es resultieren 857 g einer schwach gelbbraunen Erde, welche zunächst mit Wasser befeuchtet und dann durch Schwefelsäure in Sulfat verwandelt wurden. Nach dem Entwässern ergaben sich so 1486 g Sulfat von schwach

schwefelgelber Färbung, in dem neben Thorium noch sämtliche Cerit- und Yttererden, sowie etwas Mangan enthalten waren.

Dieses Rohsulfat wurde zum Zwecke der Reinigung in 6 l Eis und Eiswasser eingetragen, wobei, wie auch vorher, stets ein Teil des Thoriums als Sulfathydrat ungelöst blieb. Da dies letztere sich durch Filtration nur schwierig entfernen liess, so blieb Flüssigkeit und Ungelöstes sich selbst überlassen, bis sie Zimmertemperatur angenommen hatten. In dem Masse nun, wie in der Lösung das Anhydrid sich in das Hydrat umwandelte, krystallisierte das letztere [$Th(SO_4)_2 + 8\,H_2O$ [1])] aus. Etwas Thoriumsulfat, sowie der grösste Teil der vorhandenen Cerit- und Yttererden blieb in Lösung. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen; die Waschwässer kamen zur Mutterlauge.

Das krystallisierte Sulfathydrat wurde entwässert und ergab 1148 g Anhydrid, welches wieder genau in der beschriebenen Weise mit 5 l Eiswasser behandelt wurde. Das auskrystallisierte Sulfat lieferte 957 g Anhydrid[2]). Völlig rein war jedoch auch dieses Präparat noch nicht, denn es liesen sich spektroskopisch noch „Didym"-streifen nachweisen.

Auch aus den Mutterlaugen wurde nunmehr das Thorium wieder gefällt und in der beschriebenen Weise gereinigt. Nilson erhielt so schliesslich im ganzen 1317 g wasserfreies Sulfat, welches nochmals in 6 l Eiswasser gelöst wurde. Die nach dem Auskrystallisieren des Sulfathydrates verbleibende Mutterlauge liess in 13 cm dicker Schicht kaum mehr die Linien des „Didyms" bei der D-linie erkennen.

Das erhaltene Anhydrid wurde noch zweimal in der geschilderten Weise in Eiswasser gelöst, und dann konnte das Thoriumsulfat als rein betrachtet werden. — Aus dem Sulfat erhielt Nilson das Hydroxyd durch Kochen mit Ammoniak. Das Hydroxyd wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, der einen geringen Niederschlag gab; sodann wurde das Thorium mit Oxalsäure ausgefällt und nach dem Auswaschen durch Glühen in das reine Dioxyd[3]) übergeführt.

---

[1]) Bei dieser Umwandlung entsteht meistens das Enneahydrat; der vorliegende Fall ist einer der wenigen, wo sich Oktohydrat bildete.

[2]) In der ersten Mutterlauge waren demnach 56,3 g Sulfat pro Liter gelöst geblieben, in der zweiten 38,2 g.

[3]) Das auf diese Weise erhaltene Oxyd wurde von Krüss und Nilson zu ihren Atomgewichtsbestimmungen benutzt.

Mit Hilfe dieser Angaben dürfte es leicht sein, einen beliebigen Thorit auf reine Thorpräparate zu verarbeiten.

Da es recht zeitraubend und unbequem ist, das nach Nilsons Vorschrift abgeschiedene Enneahydrat stets wieder zu entwässern, vereinfachte Witt[1]) das Verfahren in der Weise, dass er das zu reinigende Thorsulfat durch Kochen mit Ammoniak in Hydrat verwandelte, dieses in Salzsäure löste und dann das Chlorid in der Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure bei 0° in Sulfat überführte. Die Lösung blieb hiebei vollständig klar, und erst wenn sie eine Temperatur von 6° angenommen hatte, begann die Ausscheidung des schwer löslichen Hydrates.

Diese von Witt vorgeschlagene Modifikation schliesst sich an eine von Cleve benutzte Reinigungsmethode an; Cleve[2]) reinigte sein Thorsulfat nämlich nach dem Vorgange älterer Chemiker (cf. Delafontaine) durch Erhitzen der bei 0° bereiteten Anhydridlösung auf 100°, also durch Abscheidung des Thors als Sulfat-Tetrahydrat. Um aber nun das jedesmalige Entwässern des Sulfates zu vermeiden, führte er das Sulfathydrat durch Kochen mit Ammoniak in Oxydhydrat über, löste dieses in Salzsäure und versetze die Lösung bei Zimmertemperatur mit Schwefelsäure, wodurch eine schleimige Fällung des Sulfathydrates entstand, welche nach einigem Stehen krystallinisch und leicht filtrierbar wurde.

Witt übertrug also die von Cleve eingeführte Vereinfachung auf das Nilsonsche Verfahren, allerdings mit einer durch die Umstände bedingten Abänderung.

6. Methode von Bunsen (30). Dieser Forscher erkannte, dass die früher (vor 1875) zur Darstellung reiner Thorverbindungen vorgeschlagenen Verfahren (Berzelius, Chydenius, Delafontaine, Damour) alle kein einwandfreies Material liefern könnten. Er benutzte deswegen eine kombinierte Methode, bei der er das wichtige Prinzip der Löslichkeit von Thoroxalat in Ammonoxalat neu einführte:

Kieselsäure und Blei wird in der üblichen Weise entfernt; sodann oxydiert man das Eisen mit Salpetersäure und versetzt hierauf die Lösung mit Ammoniak. Der entstehende Niederschlag wird nochmals gelöst; die Lösung versetzt man mit Oxalsäure. Nachdem das ausgefällte Oxalat gut ausgewaschen ist, führt man es durch Glühen

---

[1]) Ueber den Cergehalt der Thorsalze. April 1897. (Als Manuskript gedruckt.)

[2]) Privatmitteilung von Prof. Cleve an Prof. Witt (l. c.).

in Oxyd über und verwandelt dieses durch konzentrierte Schwefelsäure in das Sulfat. Letzteres wird entwässert und langsam in Eiswasser eingetragen; sodann erhitzt man die Lösung auf ca. 100°, wodurch das schwer lösliche Thoriumsulfattetrahydrat sich abscheidet. Aber auch dieses ist noch nicht rein (vergl. Nilsons Methode) und es liefert auch nach Bunsen kein reines Produkt beim fraktionierten Krystallisieren oder beim fraktionierten Fällen mit Natriumthiosulfat. Es muss deswegen das Sulfat wieder in Oxalat verwandelt und dieses in überschüssigem Ammonoxalat gelöst werden, wobei die seltenen Erden grösstenteils zurückbleiben. Fällt man sodann das Thoroxalat durch Säuren wieder aus und wiederholt die Auflösung in Ammonoxalat noch mehrmals, so kann man schliesslich nach Bunsens Angaben ein völlig reines Produkt erzielen[1]).

7. Methode von Moissan und Etard (108). Die nach der Entfernung der Kieselsäure entstandene saure Lösung wird mit Oxalsäure gefällt; den Oxalatniederschlag filtriert man und wäscht ihn so lange aus, bis alles Eisen, Calcium und Magnesium daraus entfernt ist. Das durch seltene Erden verunreinigte Thoroxalat wird mit Ammonoxalat behandelt; nach dem Abfiltrieren der ungelösten seltenen Erden zersetzt man das Filtrat mit Salpetersäure. Mit dem ausgeschiedenen Oxalat wird die beschriebene Reinigungsmethode wiederholt. — Im wesentlichen ist dies Verfahren identisch mit der Bunsenschen Methode; jedenfalls wird es schnell nur bei besonders reinem Material zum Ziele führen; bei Moissan und Etard scheint dies der Fall gewesen zu sein.

8. Methode von Urbain (109, 174). Aus dem rohen Erdoxalatgemisch, welches man nach bekannten Methoden erhalten hat, extrahiert man zunächst die Hauptmenge des Thoriums durch eine kalte Ammonoxalatlösung; sodann fällt man aus der entstandenen Lösung des Doppelsalzes durch Ammoniak Thorerdehydrat. Aus diesem wird durch Salzsäure eine Chloridlösung hergestellt, welche mit Natriumthiosulfat gefällt wird. Den Niederschlag führt man nunmehr in das Thoriumacetylacetonat über, indem man die alkoholische Suspension des Hydrates mit Acetylaceton behandelt, die Lösung auf dem Wasserbade fast trocken dampft, den Rückstand mit Chloroform aufnimmt und die klare (filtrierte) Chloroformlösung zur Krystallisation

[1]) Ueber die Versuchsbedingungen bei der Reinigung mit Ammonoxalat vergl Brauner. Nach Witt führt Bunsens Methode bereits nach zweimaliger Fällung mit Thiosulfat und einmaliger Extraktion mit Ammonoxalat zum Ziele.

bringt. Die erhaltenen Krystalle von Thoriumacetylacetonat werden durch Salpetersäure in Nitrat übergeführt, und aus diesem gewinnt man durch Glühen das Oxyd.

In einer späteren Arbeit (174) gibt Urbain an, dass die soeben beschriebene Methode hauptsächlich wegen der mangelhaften Fällung mit Thiosulfat nicht die gewünschten Resultate ergibt. Er modifiziert und vereinfacht deswegen sein Verfahren in der folgenden Weise: Die durch Extraktion der Rohoxalate mit kaltem Ammonoxalat erhaltene Lösung wird durch Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene Hydrat wieder in Salpetersäure gelöst. Man dampft die Lösung vollkommen trocken, nimmt den Rückstand wieder in wenig Wasser auf und fügt nun zu dieser Lösung frisch bereitetes Natriumacetylacetonat. Auf diese Weise erhält man einen Niederschlag von $Th[CH(CO.CH_3)_2]_4$ mit anderen seltenen Erden verunreinigt. Man trocknet das Gemisch über Schwefelsäure und extrahiert es sodann mit Chloroform, welches nur das Thoriumacetylacetonat löst. Dies kann man durch Umkrystallisieren weiter reinigen. Man kann es auch im Vakuum destillieren (obgleich unter partieller Zersetzung) [1]). — Aus dem Acetylacetonat erhält man das Dioxyd in der oben beschriebenen Weise.

9. Methode von Jannasch (85). Als Material diente Thorit und Orangit von Arendal und Brevig.

Das fein gepulverte Mineral (5 bis 6 g) wird mit konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure gut angerührt und die Mischung dann trocken gedampft. Zur vollständigen Aufschliessung ist eine drei- bis viermalige Wiederholung dieser Operation notwendig. Den Rückstand trocknet man $^1/_2$ Stunde lang bei 110°, feuchtet ihn dann mit konzentrierter Salzsäure an, setzt Wasser hinzu und erwärmt, wobei mit Ausnahme der Kieselsäure alles in Lösung geht. Die Kieselsäure wird in der üblichen Weise abfiltriert. Da sich Zinn und Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nur sehr schlecht entfernen lassen, so verfährt man so, dass man das Filtrat mit verdünntem Ammoniak schwach alkalisch macht, wobei eine klumpige Masse ausfällt, sodann 25 bis 30 ccm Ammonsulfid zusetzt, aufkocht und nach mässigem Ansäuern nochmals aufkocht. Die Sulfide von

[1]) Bei dieser Methode bilden sich aus den verunreinigenden seltenen Erden Natriumdoppelsalze, die in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind; ausserdem zeigen sie mit dem Thoriumsalz keine Isomorphie. Sie lassen sich auch nicht destillieren, weil sie sich beim Erhitzen zersetzen.

Zinn und Blei können dann gut abfiltriert werden. Das Filtrat wird wieder aufgekocht, mit wenig Salpetersäure oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Der entstehende Niederschlag wird auf drei bis fünf Filter verteilt, gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet, sodann im Porzellantiegel bei gelinder Glühhitze verascht und schliesslich fein gepulvert. Man mischt ihn hierauf mit seiner 20- bis 25fachen Menge reinem Natron und schmilzt das Gemisch im Silbertiegel, zunächst bei mässiger, sodann bei gesteigerter Temperatur. Die Schmelze wird in warmem Wasser gelöst, die Lösung stark verdünnt und auf dem Wasserbade digerirt. Es geht dabei alle Thonerde in die Lösung über, während die ungelösten Oxyde sich absetzen. Sie werden abfiltriert, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und schwach im Porcellantiegel geglüht; sodann pulvert man sie sehr fein und reduziert sie in einem Glasrohre im Wasserstoffstrome. Das Oxydgemisch ist zuerst rötlichbraun gefärbt; bei der Reduktion wird es schwarz, weil das vorhandene Eisen sich reduziert. Am besten benutzt man für die Reduktion den Sulfurirungsapparat von Jannasch (Ber. **26**, 1423). Um das Eisen vollständig vom Thorium zu trennen, muss anhaltend und nicht zu schwach geglüht werden. Nach der Vollendung der Reduktion lässt man die Masse im Wasserstoffstrome erkalten und schüttet den Rückstand direkt in verdünnte Salzsäure (1 : 3), der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind; sodann erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei das Eisen und die Ceriterden in Lösung gehen. Die sich schnell absetzende Thorerde wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) ausgewaschen. (Behandelt man sie mit reinem Wasser, so löst sie sich zu einer rötlichgelben, opalisierenden Flüssigkeit; vergl. Thoriummetaoxyd p. 361 ff.) Der Filterinhalt wird geglüht, fein gepulvert und in zwei bis drei Portionen mit etwa der 10fachen Menge saurem Natriumsulfat (nicht Kaliumsulfat) geschmolzen. Die Schmelze wird gepulvert, in 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung bis zum Sieden erhitzt und sodann mit einer heissen konzentrierten Lösung von Ammonoxalat im grösseren Ueberschuss versetzt. Es fällt zuerst ein Niederschlag aus, der sich aber im Ueberschuss des Reagenzes zum grössten Teile leicht löst. Der Rückstand, der aus den Oxalaten der Ceriterden besteht, wird abfiltriert; aus dem Filtrat wird durch kochende konzentrierte Salzsäure bei Siedehitze ein rein weisser Niederschlag gefällt, der beim Digerieren der Flüssigkeit auf dem Wasserbade schnell zu Boden sinkt. Man erwärmt ca. 2 Stunden, worauf sich der Niederschlag — Thoroxalat — ziemlich glatt filtrieren lässt. Es laufen nur geringe Mengen durch das

Filter. Nach dem Auswaschen trocknet man bei 100°. Das so erhaltene Oxalat ist sehr rein und schneeweiss. Durch Glühen erhält man eine weisse Erde. — Gewöhnlich erzielt man eine dem angewandten Mineral gleiche Menge Thoroxalat.

Diese Methode gibt nach Jannasch stets ausgezeichnete Resultate.

II. Verfahren zur Gewinnung von Thorpräparaten aus Monazit und Monazitsanden.

a) Die Aufschlussmethoden.

Ueber die Mengenverhältnisse der hauptsächlichsten basischen Bestandteile in verschiedenen Monazitsanden gibt die folgende Tabelle Auskunft[1]) (nach Truchot).

Fundort des Minerals	Oxyde der Cergruppe %	Oxyde der Yttergruppe %	Thoriumoxyd %
Canada (Quebek)	50,20	4,5	1,10
Connecticut	61	—	1,40
Nord-Karolina (Shelby)	63,80	1,52	2,32
„ (Bellewood)	59,09	2,68	1,19
Brasilien (Bahia)	33	1,20	1,20
„ (Minas-Geraes)	51	2,20	2,40
„ (Rio-Chico)	53	3,20	4,80
„ (Villa-Bella)	62,40	4,40	5,30
„ (Goyaz)	64,10	5,10	7,60

Wie bereits im mineralogischen Teile erwähnt wurde, kommen in den Monazitsanden neben dem Monazit viele Mineralien vor, die kein Thorium enthalten und die deswegen bei der Verarbeitung dieser Sande auf Thorpräparate zweckmässig zuerst zu entfernen sind, sei es nun durch Schlämmen oder durch ein anderes geeignetes Aufbereitungsverfahren. Der Monazit wird sodann in den meisten Fällen durch Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme zersetzt. Die entstandene Lösung wird von dem unzersetzlichen Rückstande abgegossen, und sodann trocken gedampft. Den Abdampfrückstand befreit man durch Erhitzen nach Möglichkeit von überschüssiger Säure;

[1]) Es handelt sich um Materialien, die von den groben Verunreinigungen befreit und angereichert sind. Wegen weiterer Analysen vergl. die auch p. 309 ff. unter Monazit angegebene Litteratur.

hierauf extrahiert man ihn mit Wasser und fällt aus der entstandenen Lösung durch Oxalsäure die gesammten seltenen Erden nebst dem Thorium — die Rohoxalate — aus, welche dann weiter verarbeitet werden[1]).

Natürlich kann man auch durch Schmelzen mit Alkalien die Phosphorsäure von den seltenen Erden trennen. Urbain (174) führt diese Methode folgendermassen aus: Das oberflächlich gereinigte und zerkleinerte Material wird mit einer hinreichenden Menge Natriumkarbonat geschmolzen, wobei die Phosphorsäure und etwa vorhandene Kieselsäure in lösliche Salze übergeführt werden, die man aus der Schmelze extrahiert. Der unlösliche Rückstand — die seltenen Erden — wird im feuchten Zustande mit Schwefelsäure behandelt; den Ueberschuss der Säure entfernt man nach dem Abdampfen der Lösung durch Erhitzen. Die zurückbleibende Masse laugt man mit Wasser aus und fällt sodann die gesamten seltenen Erden durch Oxalsäure in der abdekantierten Lösung. Der nicht gelöste Teil der Schmelze wird nochmals mit Schwefelsäure behandelt und die Lösung in der beschriebenen Weise auf Rohoxalate weiter verarbeitet.

b) Anreicherungsmethoden.

Da die gewöhnlichen Monazitsande im Durchschnitt nur etwa 1 bis 4 % ThO_2 enthalten, so ist es zweckmässig und oft beim technischen Betriebe, aus ökonomischen Gründen auch notwendig, den Aufschluss des Materiales und die sich daran anschliessenden ersten Operationen so zu gestalten, dass das resultierende Produkt bereits erheblich an Thorerde angereichert ist, wenn man mit der Abscheidung der Cer- und Yttererden vom Thorium beginnt. Für diesen Zweck sind verschiedene Vorschläge gemacht worden.

1. Verfahren zur Gewinnung eines ca. 50 % ThO_2 enthaltenden Materiales aus Monazitsand von Fronstein und Mai (129). Man schliesst den Sand mit konzentrierter Schwefelsäure auf, giesst die entstehende Lösung in viel Wasser und fällt sodann die Rohoxalate aus. Diese erhitzt man in eisernen Tiegeln auf Dunkelrotglut; das resultierende dunkelbraune Produkt nimmt man mit Salzsäure auf. Die entstehende Lösung wird verdampft und der Abdampfrückstand — am besten auf einer Asbestplatte — auf freier Flamme erhitzt, bis die Masse weiss geworden und kaum noch Salzsäuregeruch

[1]) Die speziellen Modifikationen des Aufschlussverfahrens sind bei den einzelnen Methoden unter c. angeführt.

vorhanden ist. Man nimmt nun das Produkt mit Wasser auf, wobei hauptsächlich Cerbasen in Lösung gehen, während die zurückbleibende Masse ca. 50 % ThO_2 enthält. Sie wird ausgewaschen, in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung sodann nach einer beliebigen Scheidungsmethode von den das Thor verunreinigenden Erden befreit.

2. Die Methode von Buddäus, Preussner, Itzig und Oppenheimer (128) bezweckt hauptsächlich die Anreicherung ganz armer Monazitsande von Nordkarolina mit beträchtlichem Gehalt an Zirkon und Titaneisen und mit ca. 1 % ThO_2 zu einem Produkt mit 10 bis 20 % ThO_2. Der Sand wird durch Quetschwalzen auf etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm Korngrösse zerkleinert (nicht fein gemahlen); sodann wird er bei 400 bis 500° in geschmolzenes Aetzkali oder Aetznatron eingetragen. Dieses greift nur die Monazitkörner an, während Titaneisen und Zirkon unverändert bleiben. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhält man daher eine Lösung von phosphorsaurem (und kieselsaurem) Alkali mit freiem Aetzalkali[1]), während im Rückstande die Oxyde der seltenen Erden verbleiben. Man schlämmt sie mit etwas alkalischem Wasser von dem schweren Titaneisen und von Zirkon ab und trocknet sie sodann. Zur weiteren Anreicherung des Materials an Thorerde werden die gemischten Oxyde mit verdünnten Säuren — am zweckmässigsten mit Schwefeldioxyd — behandelt, wobei nur Cerbasen in Lösung gehen, während ein relativ thorreiches Material zurückbleibt, das nach beliebigen Methoden gereinigt wird.

c) Die Methoden zur Abscheidung reiner Thorverbindungen aus den Monazitrohmaterialien.

Es war naheliegend, die allgemeinen Fraktionierungsmethoden für die seltenen Erden, welche sich auf die Unterschiede in der Basizität der einzelnen Oxyde sowie auf Löslichkeitsdifferenzen verschiedener Salze etc. gründen, auch für die Isolierung des Thoriums aus den Erdgemischen anzuwenden. So führte z. B. Glaser zum Zwecke der Analyse eine fraktionierte Fällung mit Ammoniak aus und in der gleichen Weise (117) verfuhr Drossbach zur technischen Gewinnung des Thors aus den Monaziterden. Brauner (149) reinigte sein Thoriummaterial, indem er durch tropfenweisen Zusatz von Oxal-

[1]) Aus der Lösung krystallisiert dreibasisches Phosphat aus; das in der Mutterlauge vorhandene Aetzalkali wird nach dem Eindampfen zu weiteren Aufschlüssen verwendet.

säure zuerst das sehr schwerlösliche Thoriumoxalat ausfällte, und ein ähnliches Verfahren schlug auch Thesen (107) ein. Eine fraktionierte Krystallisation der Sulfate wurde gleichfalls von Drossbach angewendet, um die verunreinigenden fremden Erden zu entfernen, und zu dem gleichen Zwecke benutzte Thesen eine fraktionierte Krystallisation der Natriumdoppelsulfate. Alle diese Methoden, denen sich noch eine grosse Reihe analoger Verfahren anschliessen liesse, können nur bei systematischer oftmaliger Wiederholung der Fraktionierung sowie bei grossen Materialmengen befriedigende Resultate geben. Sie sind sehr geeignet zur Entfernung der Hauptmengen der Verunreinigungen, sie pflegen aber ihren Dienst zu versagen, wenn ein gewisser Reinheitsgrad des Thoriummateriales erreicht ist. Es ist anzunehmen, dass die Technik von diesen Reinigungsverfahren heute noch in der umfassendsten Weise Gebrauch macht; die Angaben darüber sind aber ausserordentlich spärlich und unvollkommen[1]).

Von den übrigen Methoden zur Abscheidung reiner Thorpräparate aus den Monaziterden sind die folgenden hervorzuheben:

1. Methode von Kosmann (127). Die nach dem Aufschliessen des Monazits mit Schwefelsäure erhaltene Lösung wird zunächst bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages mit Ammoniak versetzt und sodann mit Salzsäure wieder schwach angesäuert. Hierauf behandelt man sie mit Schwefelwasserstoff und lässt sie 24 Stunden lang stehen. Es scheidet sich dann ein Schlamm von Aluminium- und Eisenphosphat und Schwefelzinn aus, ausserdem aber auch bei richtigen Konzentrationsverhältnissen — die von der Zusammensetzung des Materiales abhängig sind — die Hauptmenge der Didymsalze. Die über dem Niederschlage stehende Lauge wird abgehebert und nach einander mit Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumcitrat und Ammoniak (in dieser Reihenfolge) versetzt, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet, der aus Aluminiumphosphat und Thorerdehydrat besteht; dieser Niederschlag soll schon ziemlich frei von den Didymkomponenten und von Cer sein. Er ist flockig oder käsig und lässt sich gut auswaschen. Um die Thorerde vom Aluminium und anderen als Phosphate mit ausfallenden Körpern zu trennen, löst man den Niederschlag in kalter Salpetersäure und fällt entweder das Thorium als Oxalat oder aber man schlägt zuerst die Phosphate durch

[1]) Witt (94) nimmt an (1894), dass in der Technik vielfach das Bunsensche und Nilsonsche Verfahren (p. 379 ff.) benutzt werden. Er schlug auch vor, das Thor aus dem Rohmaterial durch Natriumkarbonat zu extrahieren.

Kochen mit Ammoniak und Essigsäure nieder und gewinnt dann aus dem Filtrat das Thoriumoxalat. Dieses wird durch Glühen in Oxyd verwandelt. Zur weiteren Reinigung löst man das letztere nochmals in Salpetersäure und behandelt die Lösung in der oben angegebenen Weise mit Wasserstoffsuperoxyd, Ammoncitrat und Ammoniak. Es fällt dann reines Thorerdehydrat aus, das durch Glühen in Dioxyd übergeführt wird. Unter Umständen kann natürlich noch eine weitere Reinigung erforderlich sein.

2. Methode von Brauner (148, 149). Der Aufschluss und die Entfernung der nicht zu den seltenen Erden gehörigen Elemente erfolgt in der gewöhnlichen Weise. Das Rohprodukt wird in Sulfate übergeführt, die man bei ca. 400° entwässert. Die Sulfatanhydride löst man in Eiswasser und säuert die verdünnte Lösung stark mit Salpetersäure an. Durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäure zur Lösung fällt man unreines Thoriumoxalat aus[1]), welches im lufttrockenen Zustande etwa 50 bis 51 % ThO_2 enthält. Dieser Körper wird mit einer Lösung von Ammonoxalat — auf 1 Mol. Thoriumoxalat verwendet man genau 4 Mol. Ammonoxalat — digeriert und die entstehende Lösung stark verdünnt. (Besonders die starke Verdünnung trägt nach Brauner dazu bei, dass die das Thorium verunreinigenden Elemente nicht in Lösung gehen.) Man entfernt nunmehr den Rückstand, kocht die klare Lösung stark ein und giesst sie in eine grosse Menge kalter konzentrierter Salpetersäure, wobei sich zunächst ein kolloidaler, schleimiger Niederschlag von saurem Thoroxalat — $2(ThO_2 . 2C_2O_3) + H_2C_2O_4 + 9H_2O$ — abscheidet, der aber mit der Zeit beim Erwärmen in das leicht filtrierbare normale Oxalat übergeht, indem ein Teil der Oxalsäure durch Salpetersäure oxydiert wird; gleichzeitig werden auch die noch vorhandenen geringen Mengen von verunreinigenden seltenen Erden von der Salpetersäure gelöst, indem ihre Oxalsäure oxydiert wird, so dass beim Abfiltrieren das Thoroxalat in reinem Zustande auf dem Filter bleibt. Es wird in der üblichen Weise in Dioxyd übergeführt.

3. Methode von Wyrouboff und Verneuil (140). Der Monazit wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lösung verdünnt und 12 bis 18 Stunden stehen gelassen. Man setzt dann etwa die Hälfte der zur Fällung der Gesamterden notwendigen Oxalsäuremenge

[1]) Man hört mit dem Oxalsäurezusatz auf, sobald einige Tropfen keinen Niederschlag mehr hervorrufen. Bei weiterem Zusatz würden die verunreinigenden Erden in grosser Menge gefällt werden.

zu, filtriert die gefällten, etwas phosphathaltigen Oxalate ab und wäscht sie bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaktion aus; sodann behandelt man sie in der Hitze mit einer 10 %igen Natriumcarbonatlösung, wodurch sie gänzlich in Carbonate verwandelt werden. (Zu der Flüssigkeit wird etwas Natronlauge zugesetzt, um alle Thorerde auszufällen.) Die Carbonate werden oxalsäurefrei gewaschen und in einer gerade hinreichenden Menge Salzsäure (ohne Ueberschuss) gelöst. In diese fast neutrale Lösung wird in kleinen Portionen Bariumsuperoxyd eingetragen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt [1]). Man erhält hiebei eine rötlich gefärbte Fällung, in der sich das gesamte Thorium und noch etwa 20 bis 30 % der anderen seltenen Erden befinden. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag in der Kälte in konzentrierter Salzsäure gelöst, sodann entfernt man den Baryt mit Schwefelsäure und verdünnt die abfiltrierte Flüssigkeit, so dass man etwa eine 15 %ige Säurelösung erhält, aus der mit Oxalsäure die Erden ausgefällt werden. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht das darin enthaltene Eisen nach Möglichkeit aus, sodann behandelt man ihn mit einer möglichst konzentrierten, mit Ammoniak versetzten Ammoniumcarbonatlösung. Bei systematischen Arbeiten erhält man dann das gesamte Thorium mit etwa 7 % der anderen Erden in Lösung. Diese Flüssigkeit wird mit Natron versetzt und der entstehende Niederschlag wird oxalsäurefrei gewaschen. Man löst ihn in der eben hinreichenden Menge Salpetersäure, verdünnt, bis man eine etwa 2 %ige Thoriumlösung hat, und fällt dann mit Wasserstoffsuperoxyd. Für 1 kg Thorium sind etwa 7 bis 8 Liter 10 %iges Wasserstoffsuperoxyd erforderlich. Nach dem Abfiltrieren des voluminösen Niederschlages wäscht man so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr von Ammoniak gefällt wird. (Das Filtrat, welches noch etwas Thorium enthält, kann man mit Ammoniak fällen und weiter verwenden.) In dem auf diese Weise erhaltenen Thoriummaterial ist noch etwa 1 % Cer enthalten. Zur Entfernung des letzteren löst man den Niederschlag nochmals in Salpetersäure und behandelt die neutrale Lösung wieder mit Wasserstoffsuperoxyd. Der entstehende Niederschlag ist dann frei von Cer, enthält aber noch Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kalk. Man löst ihn in Salzsäure, fällt das Thorium mit Oxalsäure und zersetzt das Oxalat mit möglichst reinem Natron; sodann löst man das stark alkalihaltige Hydroxyd in Salzsäure und

[1]) Ueber das Prinzip dieser Fällung vergl. p. 376; zu beachten ist, dass wegen des Baryts die Flüssigkeit alkalisch wird.

fällt die Lösung mit Ammoniak, worauf man entweder direkt oder über das Nitrat das reine Dioxyd herstellt.

4. Die Methode von Dennis und Kortright (88, 113) soll einfach in der Weise ausgeführt werden, dass die nach einer beliebigen Methode hergestellte neutrale Lösung der gesamten seltenen Erden in der Siedehitze durch Kaliumazid gefällt wird. Die Autoren geben an, dass — bei Wiederholung der Fällung — ganz reines Thoroxydhydrat gewonnen wird. Dagegen behaupten Wyrouboff und Verneuil (140), dass der Niederschlag durch Cer verunreinigt sei, welches sich auch nicht abscheiden liesse, wenn die Fällung des Thoriums mehrfach wiederholt wird.

5. Methode von Urbain (174). Nachdem das Material in der oben (p. 387) beschriebenen Weise aufgeschlossen ist, werden die trockenen Erdoxalate zunächst in eine syrupöse Nitratlösung übergeführt und aus dieser fällt man durch gesättigte Kaliumsulfatlösung eventuell noch unter Zusatz von festem Kaliumsulfat die Doppelsulfate des Thorium und der Cerbasen aus, während die Yttererden in Lösung bleiben. Die Doppelsulfate werden gelöst und durch Alkalihydrat zersetzt. Die ausgefällten Hydrate wäscht man sodann aus und verwandelt sie wieder in die Oxalate; aus diesen stellt man wieder eine syrupöse Nitratlösung her.

Zur Trennung der Cerbasen (Ce, La, Pr, Nd) vom Thorium fällt man das letztere — nach Wyrouboff und Verneuil — zunächst durch Wasserstoffsuperoxyd aus, wobei die Hauptmenge der Verunreinigungen in Lösung bleibt. Die vollständige Reinigung des Thoriums erfolgt sodann nach der bereits früher ausführlich besprochenen Methode durch Ueberführung des Hydroxydes in das Thoriumacetylacetonat und Umkrystallisieren des letzteren aus Chloroform (vergl. p. 383).

6. Methoden von Chavastelon (173). a) Die neutrale Lösung des durch die Cerbasen verunreinigten Thorsalzes, welche nach einer beliebigen Methode aus dem Rohmaterial hergestellt ist, wird unter Umrühren in eine gesättigte, heisse oder kalte Lösung von neutralem Natriumsulfit eingetragen; das Thorium bleibt hiebei in Lösung, während Ce, La, Pr und Nd zum grössten Teile als unlösliche Sulfite ausfallen. Die geringen Mengen dieser letzteren Elemente, die in Lösung bleiben, trennt man vom Thorium, indem man dieses mit Wasserstoffsuperoxyd fällt (vergl. Nr. 3). Auch das in den unlöslichen Sulfiten noch enthaltene Thorium kann man gewinnen, wenn man sie in Chloride verwandelt und aus diesen das Thorium gleich-

falls mit Wasserstoffsuperoxyd fällt. Die vereinigten Thoriumniederschläge werden in beliebiger Weise weiter verarbeitet; eventuell sind sie mehrfach der geschilderten Behandlung zu unterwerfen.

b) Unter Umständen kann es zweckmässig erscheinen, die Reindarstellung des Thoriums in der Weise auszuführen, dass man zuerst Thorium und Cer gemeinschaftlich vom Lanthan und den Didymkomponenten trennt und erst später das Cer entfernt. Nach Chavastelon fällt man zu diesem Zwecke aus der neben Thorium nur noch die Cerbasen enthaltenden Lösung durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd die Oxyde (resp. Peroxyde) aus und fügt sodann Alkalibicarbonat hinzu, wodurch nur Thor und Cer gelöst werden. Sodann wird der noch vorhandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Alkalihydroxyd behandelt, welches die Peroxydhydrate abscheidet. Diese werden durch schweflige Säure oder Sulfite reduziert; sodann löst man die Protoxyde in Salzsäure und fällt aus der neutralen Lösung das Thorium durch Wasserstoffsuperoxyd aus. Man kann auch so verfahren, dass man die Lösung von Cer- und Thorsuperoxyd in Alkalibicarbonat mit einer grösseren Menge Natriumcarbonat versetzt, so dass sich bei der Reduktion durch schweflige Säure eine konzentrierte Lösung von Natriumsulfit bildet, welche hinreicht, um das gesamte Thorium in Lösung zu halten (vergl. Methode a). Hiebei muss aber die Bildung von Bisulfit, d. h. also ein zu lang andauerndes Einleiten von schwefliger Säure vermieden werden, weil in einer Bisulfitlösung in der Kälte auch das Cer sich löst, während sich unter den gleichen Verhältnissen das Thoriumsulfit abzuscheiden beginnt.

7. Die Methode von Muthmann und Baur (175) ist ausgearbeitet für die Reinigung des käuflichen Thornitrates, also eines Produktes, welches nur noch recht geringe Mengen von Verunreinigungen (ca. 0,3 %) enthält. Die dem Thorium noch beigemengten seltenen Erden bestanden aus Gadolinium- und Yttererde, sowie aus den Oxyden der Didymkomponenten. (Die ersteren wurden durch das Luminescenzspektrum, die letzteren durch das Absorptionsspektrum charakterisiert.) Das Prinzip der Methode ist auf p. 377 erörtert; die Ausführung geschah folgendermassen:

In eine Lösung von 840 g Thornitrat in 5 l Wasser wurde Dampf von 3 Atmosphären Druck eingeleitet und gleichzeitig 1 l einer 6%igen Kaliumchromatlösung zugetröpfelt [1]). Diese Operation

[1]) Die entsprechende Patentschrift von Baur (193) gibt an, dass die 5%ige Thorlösung mit 10%iger Chromatlösung gefällt wird.

wurde sechsmal wiederholt, wobei jedesmal eine Fraktion von vollkommen einheitlichem Thoriumchromat gewonnen wurde, aus denen insgesamt 320 g rein weisses Thordioxyd resultierten. Beim weiteren Fällen bildete sich sodann eine geringe Menge eines schmutzig olivengrünen Oxydes, aus dem ca. 0,5 g der Didymkomponenten erhalten wurden. In der Lösung verblieben ca. 0,5 g Gadolinium- und Yttriumoxyd, die sich durch Chromat nicht fällen liessen, aber durch Kalilauge abgeschieden werden konnten. Das erhaltene Thor [1]) war ausserordentlich rein, wie sich auch aus dem Leuchtvermögen der daraus unter Zusatz von ca. 1% CeO_2 hergestellten Glühstrümpfe ergab.

Die Analyse der Thoriumverbindungen.

A. Die Erkennung des Thoriums in seinen Verbindungen.

Im allgemeinen macht es keine besonderen Schwierigkeiten, das Thorium in seinen Verbindungen nachzuweisen, weil eine ziemlich grosse Anzahl von charakteristischen Reaktionen für dieses Element bekannt ist. Die thorhaltigen Verbindungen lassen sich auch meistens — wenn man von einigen seltenen Mineralien absieht — leicht in Lösung bringen; so z. B. werden Thorit und Orangit schon durch Säuren zersetzt und auch der Monazit ist in Säuren löslich.

Bei dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse findet sich das Thorium in der Gruppe der durch Schwefelammon fällbaren Elemente. Dieser Niederschlag kann bekanntlich enthalten: Die Hydrate von Chrom, Aluminium, Beryllium, Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym, Yttrium, Uran, Thorium und Zirkon; ferner die Sulfide von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Zink und endlich die Oxalate, Phosphate, Borate etc. von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Posetto (143) verarbeitet nun diesen Niederschlag folgendermassen: Durch Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure werden alle Elemente bis auf Co und Ni in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert, gekocht, abgekühlt und bis zur alkalischen Reaktion mit konzentrierter Kalilauge versetzt, wobei nur Be gelöst bleibt, während alle anderen Elemente ausfallen. Nach dem Filtrieren kocht man den Niederschlag mit überschüssiger Kalilauge, wodurch sich Al und Zn lösen; den Rest filtriert man ab, übergiesst ihn mit Ammoncarbonat und überlässt ihn sodann 12 Stunden der Ruhe.

[1]) Man zersetzt das Chromat am zweckmässigsten durch Alkali- oder Ammoncarbonat.

Hiebei gehen die Bicarbonate von Ce, Th, Zr, La, Pr, Nd, U und Y in Lösung; es bleiben als Niederschlag zurück Mn, Fe, Cr sowie die Borate, Phosphate, Oxalate etc. Aus der Lösung werden die Carbonate der Erden durch Kochen abgeschieden und Teile des Niederschlages auf La, Zr, Pr, Nd und U geprüft. Der Rest wird in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge neutralisiert und die Lösung mit Kaliumsulfatkrystallen gekocht, wobei die Doppelsulfate von Th, Zr und Ce ausfallen. Kocht man diesen Niederschlag mit Salzsäure, so bleibt das Zr ungelöst. Ce und Th fällt man aus der Lösung durch Oxalsäure, und dann behandelt man die abfiltrierten Oxalate mit siedender Ammonoxalatlösung, wobei sich allein das Thorium löst, welches man aus der Lösung durch Ammoniak fällen kann und dann weiter identifiziert.

Bei einer Prüfung auf Thorium wird es in den meisten Fällen leicht gelingen, alle Elemente, welche nicht zur Gruppe der seltenen Erden gehören, fortzuschaffen, so dass das Thorium dann nur noch von diesen zu trennen ist. Die Prinzipien und Methoden, welche dies ermöglichen, sind bereits oben in extenso bei den „Darstellungsmethoden reiner Thorverbindungen“ (p. 373 ff.) besprochen worden, so dass hier nur auf jene Auseinandersetzungen zu verweisen ist.

Die Ionenreaktionen, die zur Identifizierung des Thoriums dienen können, finden sich bei der allgemeinen Charakteristik der Thorsalze auf p. 339 ff.

Das Verhalten der Thoriumverbindungen vor dem Lötrohre ist nur wenig charakteristisch (3). Erhitzt man Thorerde — in diese gehen, wie erwähnt, die meisten Verbindungen beim Glühen über — allein vor dem Lötrohre, so bleibt sie unverändert und schmilzt auch nicht. In Borax ist sie sehr träge löslich; das klare Glas lässt sich nicht unklar flattern. Bei grossem Ueberschuss an ThO_2 wird die Boraxperle unklar. Phosphorsalz löst die Thorerde gleichfalls sehr träge, Natriumcarbonat löst sie überhaupt nicht.

Die Methoden zum mikroskopischen Nachweis des Thoriums rühren von Haushofer (54) her. An erster Stelle kann man zur Erkennung des Thoriums unter dem Mikroskop das Sulfat benutzen. Um dies zu erhalten, behandelt man die zu prüfende Substanz, z. B. ein Mineral, mit Schwefelsäure; aus der erhaltenen Lösung scheidet sich dann das Sulfat in warzenförmigen Aggregaten $[Th(SO_4)_2 + 8H_2O]$ ab. Beim Umkrystallisieren erhält man das Ennea-

hydrat[1]), welches entweder in spitz pyramidalen Kombinationen oder in kurz prismatischen Formen krystallisiert.

Auch als Oxalat lässt sich das Thorium mikroskopisch identifizieren. Wenn man eine neutrale oder schwach saure Thoriumsulfatlösung mit Oxalsäure behandelt, so entsteht ein bald krystallinisch werdender Niederschlag, der aus lang gestreckten sechsseitigen Täfelchen besteht, die rechtwinklig zur Längsachse auslöschen und wahrscheinlich rhombisch sind. Der ebene spitze Winkel am Ende der Lamelle ist ca. 68°. Charakteristisch ist auch eine kreuzförmige Verwachsung, bei der die Achsen einen Winkel von 90° bilden. Auch stern- oder büschelförmige Gruppen kommen vor. Schliesslich kann man auch das Kaliumthoriumsulfat zur Identifizierung des Thoriums benutzen. Es bildet hexagonale Täfelchen, die meistens wetzsteinförmig in die Länge gezogen sind.

Das spektroskopische Verhalten der Thoriumverbindungen ist bereits oben (p. 318) besprochen worden. Es kann in der gewöhnlichen Form nicht zum Nachweise des Elementes dienen. Dagegen soll es nach Formánek (176) möglich sein, auch das Thorium zu erkennen an der Aenderung, die die Thorsalze auf das Absorptionsspektrum der Alkannatinktur ausüben. Da hiebei aber die Konzentration der angewendeten Salzlösung eine grosse Rolle spielt, und da auch andere, zum Teil schwer kontrollierbare Umstände wesentliche Abweichungen verursachen, so scheint dieser Erkennungsmethode, die der Autor selbst als schwierig bezeichnet, irgend welche Bedeutung nicht zuzukommen, so dass eine nähere Erörterung unterbleiben mag.

B. Die Bestimmung und Trennung des Thoriums.

Die quantitative Bestimmung des Thoriums erfolgt ausschliesslich als Thordioxyd. Liegen reine Thorsalze vor, deren Säure sich beim Glühen verflüchtigt oder zerstört wird, so glüht man einfach eine abgewogene Portion und wägt den Rückstand. (Das Thornitrat bläht sich beim Glühen sehr stark auf und gibt dabei ein ausserordentlich lockeres Oxyd, wodurch leicht Verluste entstehen; es ist

[1]) Die Angaben Haushofers dürften nicht immer ganz zutreffen, weil oft das Oktohydrat gar nicht, zuweilen aber ausschliesslich — auch beim Umkrystallisieren — auftritt. Vergl. hiezu die Angaben über die Hydrate des Thoriumsulfates p. 341 ff. Die charakteristische Form des Enneahydrates ist jedenfalls entscheidend.

daher zweckmässig, die Salpetersäure vor dem Glühen etwa durch Schwefelsäure zu vertreiben.)

Aus Lösungen, die als Base allein Thorium enthalten, kann man dies Element abscheiden durch Fällung mit Alkalien oder Ammoniak[1]) — letzteres ist vorzuziehen, weil der Niederschlag sonst alkalihaltig ist —, mit Oxalsäure[2]) oder mit Kaliumazid. Man erhält so das Hydroxyd oder das Oxalat, die durch Glühen in das Dioxyd überzuführen sind.

Von den Alkalien und Magnesium kann man das Thorium leicht durch die soeben genannten Fällungsmittel trennen, am zweckmässigsten durch Ammoniak[1]) (eventuell bei Gegenwart von Mg unter Zusatz vom Ammonsalzen) oder durch Oxalsäure in schwach mineralsaurer Lösung[2]). Ebenso erfolgt die quantitative Trennung des Thoriums von den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen sehr einfach, da das Thorium unter diesen Umständen in Lösung bleibt.

Etwas schwieriger gestaltet sich schon die Trennung des Thoriums von den Gruppen der durch Schwefelammon fällbaren eigentlichen Metalle (Al, Be, Zn; Co, Ni; Fe, Cr, Mn, U). Allgemein verwendbar ist hier die Fällung des Thoriums aus saurer Lösung durch Oxalsäure[3]); eventuell kann auch die Schwerlöslichkeit des Kaliumthoriumsulfates in gesättigter Kaliumsulfatlösung hier zur Trennung in Betracht kommen. Die Fällung durch Kaliumazid wird voraussichtlich nur zur Trennung von den stark basischen Elementen dieser Gruppe dienen können.

Von Aluminium, Beryllium und Zink lässt sich das Thorium auf Grund der Löslichkeit der ersteren Metalle in fixen Alkalien trennen; von Zink auch auf Grund der Fällbarkeit dieses Elementes in essigsaurer oder schwach schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder auf Grund der Löslichkeit von $Zn(OH)_2$ in Ammoniak. Die Trennung des Thoriums von Eisen, Kobalt und Nickel wird sich elektrolytisch aus einer Lösung in Ammonoxalat bewirken lassen, in der das Thoriumoxalat löslich ist. Zn, Fe, Co und Ni können vom Th auch durch Schwefelammon getrennt werden, wenn man vor der Fällung dieser Metalle so viel Weinsäure zusetzt, dass das Th in

---

[1]) Wein- und Citronensäure hindern die Fällung.

[2]) Es dürfen bis 10% Chlorwasserstoffsäure vorhanden sein.

[3]) Besonders bei Mn und Fe muss aber eine hinreichende Menge Chlorwasserstoffsäure in Lösung sein.

Lösung bleibt. Andere spezielle Methoden für die einzelnen Elemente dieser Gruppe brauchen hier nicht aufgeführt zu werden.

Von den eigentlichen Erdalkalimetallen — Ba, Sr, Ca — kann die Trennung des Thoriums durch Fällung des letzteren durch Oxalsäure aus mineralsaurer Lösung erfolgen oder durch kohlensäurefreies Ammoniak; von Barium und Strontium auch durch Schwefelsäure, welche das Thorium nicht fällt.

Die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden ist bereits ausführlich bei den „Methoden zur Darstellung reiner Thorpräparate" (p. 373 ff.) besprochen worden, auf welche verwiesen werden muss, um Wiederholungen zu vermeiden. Hier sollen nur noch einige ergänzende Angaben von rein analytischem Interesse sowie einige spezielle Methoden ihren Platz finden.

Ganz allgemein gilt auch für die analytische Trennung des Thoriums von den seltenen Erden, dass nur bei systematischer Wiederholung der Trennungsoperation zufriedenstellende Resultate zu erzielen sind.

Von den früher beschriebenen Methoden kommen für die Analyse besonders in Betracht: 1. die Extraktion des Thoriums aus dem Oxalatgemisch durch Ammonoxalat; 2. die Fällung mit Natriumthiosulfat; 3. die Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd; 4. die Fällung mit Kaliumsulfat.

Die Thiosulfatfällung ist von Fresenius und Hintz (111) zur exakten Analyse des Thornitrats des Handels benützt worden.

Die Ausführung der Thiosulfatmethode zur Trennung des Thors vom Cer u. dergl. geschieht nach Hintz und Weber (124) am zweckmässigsten folgendermassen: Man verdünnt die Lösung ($ThO_2 = 1{,}5139$ g, $CeO_2 = 0{,}0141$) auf 400 ccm und erhitzt sie mit 10 g Thiosulfat zum Sieden. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn aus und löst ihn wieder in einem Minimum von Säure; sodann wiederholt man die Fällung genau in der gleichen Weise. Die vereinigten Filtrate werden abgedampft, mit ganz wenig Salzsäure aufgenommen und die Lösung zur Entfernung des Thoriums nochmals mit Thiosulfat gefällt. Im Filtrate fällt man das Cer mit Oxalsäure. Eventuell kann man aus dem Ceroxalat noch durch Ammonoxalat etwas Thorium extrahieren, welches man dann zusammen mit den durch Thiosulfat erhaltenen Niederschlägen bestimmt.

Spezielle Angaben über die Thiosulfatmethode sowie eine eingehende Kritik der Ammonoxalatmethode finden sich in den Arbeiten von Fresenius, Hintz und Weber und von Glaser (112, 111,

124, 123, 122, 145); auf diese möge hier nur verwiesen werden. Die vorzüglichsten und sichersten Angaben über diese letztere Methode finden sich bei Brauner (149).

Ueber die Trennung des Thoriums vom Cer durch Fällung des ersteren mit Wasserstoffsuperoxyd machen Wyrouboff und Verneuil (140) die folgenden Angaben: Grössere Mengen Cer sind zunächst mit Hilfe der Ammonoxalatmethode abzusondern, weil die Fällung des Thoriums mit Wasserstoffsuperoxyd nur in Gegenwart kleiner Quantitäten Cer gute Resultate gibt. Zur Ausführung der Trennung wird die Nitratlösung, die höchstens 0,5 g Erden enthalten darf, trocken gedampft, sodann mit 100 ccm Wasser und 10 ccm H_2O_2 versetzt und erhitzt. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird nach dem Filtrieren gewaschen, mit einem Spatel vom Filter entfernt und in Wasser unter Zusatz von 2 g NH_4J und 2 ccm HCl gelöst. (Man kann ihn nicht direkt verglühen, weil er stark dekrepitiert; auch mit Säuren spritzt er heftig.) Die Reduktion erfolgt sehr schnell. Die entstehende Flüssigkeit bringt man auf das die Reste des Niederschlages enthaltende Filter, um alles zu lösen; schliesslich fällt man das Thorium durch Ammoniak und bestimmt es in üblicher Weise.

Lecoq de Boisbaudran (55) trennt das Cer vom Thor in der folgenden Weise: Die gemischten neutralen Sulfate oder Chloride werden mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und sodann mit reinen Kupferspänen gekocht. Zu der Lösung wird überschüssiges Kupferoxydul hinzugefügt und das Ganze ca. $^3/_4$ Stunden lang im Sieden erhalten. Der entstehende Niederschlag enthält das Thor und etwas Cer. Er wird mit Wasser gewaschen, dann löst man ihn in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und behandelt die Lösung zur völligen Entfernung des Cers nochmals in der beschriebenen Weise mit Kupferoxydul.

Von Lanthan und den Didymkomponenten — wenn Cer selbst nicht vorhanden ist — kann man nach Smith (48) das Thorium in der Weise trennen, dass man die ganzen Erden mit Kalilauge fällt und die Suspension mit Chlor behandelt. Es gehen dann alle Erden bis auf das Thorium in Lösung, welches so bei geringen Substanzmengen leicht rein erhalten werden kann. Bei grösseren Substanzmengen zieht Smith eine fraktionierte Fällung mit Ammoniak vor, bei der das Thorium in den ersten Fraktionen ist.

Ist das Thorium nur von den Ytererden zu trennen, so wird man es am einfachsten mit Kaliumsulfat als Kaliumthoriumsulfat ausfällen. Ausgezeichnete Resultate scheint in diesem Falle auch die Chromatmethode von Muthmann und Baur (vergl. p. 393) zu geben.

Von Haber (144) ist noch vorgeschlagen worden, die Ceriterden von Thorium durch Kaliumchromat, resp. durch Weinsäure oder durch Natriumacetat zu trennen, welche alle mit Thor schwerlösliche Niederschläge geben, nicht aber mit Cer, den Didymkomponenten oder mit Lanthan. Die praktische Anwendbarkeit dieser Vorschläge ist bisher nur für das Chromat von Muthmann und Baur bewiesen.

Zur Trennung des Thoriums von Gallium schlägt Lecoq de Boisbaudran (42) die folgenden Verfahren vor:

a) Die kochende salzsaure Lösung von Thorium und Gallium wird mit möglichst karbonatfreiem Alkali gefällt, wobei etwas Gallium in den ausgefällten Thoriumniederschlag hineingeht; deshalb ist die Fällung zu wiederholen.

b) Die sehr stark salzsaure Lösung ($^1/_3$ Vol. konz. HCl) versetzt man mit gelbem Blutlaugensalz, wodurch alles Gallium ausfällt.

c) Sind im Thorium nur Spuren von Gallium enthalten, so versetzt man die Lösung mit Ammonacetat und Arsensäure und leitet Schwefelwasserstoff ein, wobei nur Gallium — mit Spuren von Thorium — gefällt wird.

Die Trennung des Thoriums von Zirkon — von dem Element also, mit dem es die grösste Analogie aufweist — kann nach Berzelius (3) in der Weise erfolgen, dass man die beiden Elemente in ihre in gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslichen Doppelsulfate überführt und diese mit Säuren behandelt, in denen das Zirkonsalz zum grössten Teile unlöslich ist.

Nach Delafontaine (125) trennt man Thor von Zirkon, indem man die gemischten Oxyde mit ihrem doppelten Gewichte an saurem Kaliumfluorid im Platintiegel schmilzt und aus der Schmelze das Kaliumzirkonfluorid durch heisses Wasser, dem einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure zugesetzt sind, extrahiert. Das zurückbleibende Thoriumfluorid wird durch Schwefelsäure zersetzt. War in den Oxyden noch Kieselsäure vorhanden, so geht sie als Fluorid fort. Etwa vorhandene Titansäure wird zusammen mit dem Zirkon extrahiert und kann von diesem durch Wasserstoffsuperoxyd getrennt werden.

Auch durch überschüssige Oxalsäure kann man die Trennung des Thors von Zirkon in schwach saurer Lösung bewirken, weil sich die zuerst durch Oxalsäure entstehenden Zirkonniederschläge im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösen[1]).

[1]) Rose-Finkener: Handb. d. analyt. Chem. II. 329 (1871).

Nach Glaser (123) eignet sich ebenso Ammonoxalat zu diesem Zwecke, da das Zirkonoxalat sich in diesem leichter löst als das entsprechende Thoriumsalz.

Zur Trennung des Thoriums von der Titansäure soll man das erstere nach Berzelius (3) durch Kaliumsulfat in das schwer lösliche Kaliumthoriumsulfat überführen. Auch durch Oxalsäure kann man die Trennung in schwach saurer Lösung bewirken.

Niob- und Tantalsäure werden vom Thorium gleichfalls durch Oxalsäure getrennt, welche nur das letztere ausfällt (3). Man kann auch die Trennung so ausführen, dass man das Gemisch mit 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser stark erhitzt oder mit etwa der 6fachen Menge Bisulfat schmilzt; es bleiben dann Niob- und Tantalsäure ungelöst zurück [1]).

Die Trennung des Thoriums von der Kieselsäure erfolgt entweder durch Säuren [2]), wie beim Aufschluss des Thorits bereits ausführlich erörtert, oder durch Schmelzen mit Alkalien und Auslaugen der Schmelze mit Wasser, wobei die Kieselsäure in Lösung geht.

Zur Trennung des Thoriums von der Phosphorsäure kann man entweder das erstere aus der sauren Lösung mit Oxalsäure ausfällen (89) oder man kann auch mit Alkalien schmelzen, so dass sich die Thorerde in unlöslicher Form abscheidet, während man das Phosphat mit heissem Wasser auslaugt.

Bei Thoriumphosphiten oder Hypophosphiten lässt sich die erstere Methode nicht direkt anwenden; es ist vielmehr notwendig, die Substanz zunächst mit verdünnter Salpetersäure zu oxydieren und dann mit Alkalien zu schmelzen (163). Auch die Abscheidung der Phosphorsäure mit Hilfe von Molybdänlösung ist in Gegenwart von Thor nur schwierig auszuführen (über Details vergl. 163).

Von Vanadinsäure wird das Thorium gleichfalls durch Oxalsäure oder durch Schmelzen mit Alkalien getrennt.

C. Spezielle Analysen von Thormineralien und technischen Präparaten.

1. Thoritanalyse. Nach Hintz und Weber (122) wird 1 g Substanz mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen, sodann scheidet man die Kieselsäure in der üblichen Weise ab und filtriert. Eventuell

[1]) Rose-Finkener, Analytische Chemie II. 331 (1871).

[2]) Falls das Silikat des Thoriums oder das Gemisch von Thorerde und Kieselsäure geglüht war, muss man zum Aufschluss konzentrierte H_2SO_4 benutzen.

vorhandenes Zinn, Kupfer oder Blei werden durch Schwefelwasserstoff entfernt. Diesen vertreibt man durch Erhitzen und fällt hierauf die gesamten seltenen Erden aus schwachsaurer Lösung durch Oxalsäure, filtriert sie ab und wäscht sie gut aus. Die Oxalate werden mit 60 ccm kaltgesättigter Ammonoxalatlösung auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Verdünnen auf 300 ccm lässt man 2 Tage lang stehen, filtriert sodann und wäscht kalt aus. Aus dem Filtrat wird das Thor mit Salzsäure gefällt. Den Rückstand extrahiert man — eventuell noch mehrfach — mit Ammonoxalat. Um aus dem so gewonnenen Thordioxyd die geringen darin enthaltenen Mengen von Cer- und Yttererden zu entfernen, wird es in konzentrierter Salzsäure gelöst (eventuell nach dem Aufschliessen mit Bisulfat) und die entstandene schwachsaure Lösung mit Natriumthiosulfat gefällt. Im Filtrat bestimmt man dann noch die Cer- und Yttererden, die zu dem in Ammonoxalat unlöslichen Teile hinzugerechnet werden.

Bei sehr unreinen Thoriten werden die in Ammonoxalat unlöslichen Oxalate verglüht; die Oxyde löst man in Salzsäure und behandelt die Lösung mit Thiosulfat. Den ausgefallenen Thorniederschlag fällt man nach dem Lösen in Salzsäure wieder mit Oxalsäure und bringt das Oxalat zur Hauptmenge. Später haben Hintz und Weber (124) mehr die Anwendung von Thiosulfat zur Trennung von Thor und Cer empfohlen. Sie verwenden dabei auf 400 ccm Lösung 10 g Thiosulfat und wiederholen die Fällung mehrfach.

Urbain (174) hält diese Methode nicht für zuverlässig und schlägt dafür sein eigenes Verfahren vor, welches bereits auf p. 383 u. 392 besprochen ist.

2. Analyse und Wertbestimmung von Monazit. a) Analyse nach Glaser (112, 123). Das fein gepulverte Mineral wird mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Bisulfat aufgeschlossen. Man raucht die überschüssige Säure ab und nimmt den Rückstand nochmals mit Schwefelsäure auf; sodann trägt man das Gemisch in kleinen Teilen in Eiswasser ein, wobei nur Kieselsäure und Tantalsäure ungelöst bleiben, welche man durch Flusssäure trennt. — Die abfiltrierte Flüssigkeit behandelt man mit Schwefelwasserstoff, wobei die Titansäure mit den durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen ausfällt. Den Schwefelwasserstoff kocht man aus der abfiltrierten Lösung fort und neutralisiert sie fast mit Ammoniak. Hierauf setzt man überschüssiges heisses Ammonoxalat [1]) zu und lässt das Ganze etwa 12

[1]) 100 ccm gesättigter Lösung auf 2 g Substanz.

Stunden lang stehen. In Lösung bleiben: Phosphorsäure, sowie Eisen, Aluminium, Mangan, Beryllium, die Yttererden, Zirkon und Calcium. Im Niederschlag sind Cer und Thor. (Nach Hintz und Weber ist es nicht möglich, auf diese Weise das Thor vollständig auszufällen.) Die Oxalate von Cer und Thor werden sodann verglüht; man löst die Oxyde in Schwefelsäure, stumpft deren Ueberschuss mit Ammoniak ab, setzt zur Lösung heisse Ammonoxalatlösung im Ueberschuss, sowie Ammonacetat hinzu und lässt das Ganze abkühlen. In diesem Falle — bei Zusatz von Ammonacetat — scheiden sich dann nur die Ceriterden aus, nicht aber das Thoroxalat. Man filtriert die Flüssigkeit ab und fällt daraus mit Ammoniak das Thorium. (Hintz und Weber [l. c. p. 398 f.] bezweifeln auch, dass das Ammonacetat im stande ist, das Thor völlig in Lösung zu halten.)

b) Analyse von Boudouard (151). 20 g feingepulvertes Mineral werden mit 40 g Soda bis zum ruhigen Fluss geschmolzen und nach dem Erkalten alkalifrei gewaschen. Im Filtrat wird die Phosphorsäure und der gelöste Teil der Kieselsäure bestimmt. Den Rückstand behandelt man — event. mehrfach — mit Schwefelsäure und die so erhaltenen Sulfate löst man im Wasser. Den ungelöst zurückbleibenden Teil betrachtet man entweder als „Gangart“ oder identifiziert ihn als Kieselsäure. Aus der Lösung fällt man durch Natriumsulfat die Doppelsulfate der Cererden (Dauer ca. 24 Stunden). Diese zersetzt man mit Alkalihydroxyd; die Oxyde führt man in Nitrate über, welche man mit 5 Teilen Kaliumnitrat unter 340° schmilzt, um so das Cer von Lanthan und den Didymkomponenten zu trennen. Das Filtrat von dem durch Natriumsulfat erzeugten Niederschlage wird mit Ammoniak gefällt, wobei die Erdalkalimetalle ausser Magnesium und die Alkalien in Lösung bleiben. Nach dem Auswaschen des durch Ammoniak erzeugten Niederschlages löst man diesen in Königswasser und kocht die Lösung, so dass das Titan als Metatitansäure ausfällt. Das Filtrat wird neutralisiert und durch Oxalsäure wird das Thorium zusammen mit den Yttererden gefällt. Man trennt die letzteren ab auf Grund der Schwerlöslichkeit des Kaliumthoriumsulfates. In diesem bestimmt man das Thorium in der üblichen Weise. — In der von den Oxalaten abfiltrierten Lösung sind enthalten: Zirkon, Eisen, Aluminium, Beryllium, Magnesium und etwas Titan. Diese Elemente trennt man nach bekannten Methoden.

c) Zur Wertbestimmung von Monazitsanden, d. h. zur Ermittelung ihres Thorgehaltes, verfährt man nach Drossbach (103) folgendermassen: Man bereitet sich aus dem Mineral in geeigneter Weise

das Oxydgemisch der seltenen Erdmetalle. Diese Oxyde mischt man mit Kohle und glüht die Masse sodann im Chlorstrom, wobei das Thoriumchlorid nebst einem Teil der Chloride der Yttererden sich verflüchtigt, während die Ceroxyde zurückbleiben. Das Thoriumchlorid wird in Salzsäure gelöst und das Thorium nach dem Neutralisieren der Lösung nach Lecoq de Boisbaudran (s. o.) gefällt. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn aus, bringt ihn mit Salzsäure in Lösung und entfernt das beigemengte Kupfer durch Schwefelwasserstoff; sodann fällt man das Thorium als Oxalat und bestimmt es in der üblichen Weise. Die in der Lösung verbliebenen Erden kann man gleichfalls mit Oxalsäure fällen und bestimmen. Auch aus den nicht verflüchtigten Oxyden isoliert man die seltenen Erden und trennt sie nach den bekannten Methoden, falls es darauf ankommt, ausser dem Thorgehalt des Monazits noch die vorhandene Menge an Cer- und Yttererden zu kennen.

d) Die Wertbestimmung des Monazitsandes nach Dennis gründet sich auf die Fällung des Thoriums durch Kaliumazid. Die Methode ist bereits oben (p. 392) besprochen worden und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

3. Analyse des Samarskits nach Smith (48). Das fein gepulverte Mineral wird in einem Platintiegel mit konzentrierter Flusssäure behandelt; es tritt dabei schon in der Kälte Reaktion ein, die sich in der Wärme vollendet. In Lösung gehen die Metallsäuren Niob und Tantal, sowie die Basen Eisen und Mangan. Ungelöst bleiben die Cer- und Yttererden, Thorium und Uran. Durch Behandlung mit Schwefelsäure führt man den ungelösten Teil in Sulfate über und bringt diese in Lösung. Man fällt dann die seltenen Erden nebst dem Thorium in der üblichen Weise durch Oxalsäure aus. Nachdem man die Oxalate wieder in lösliche Salze übergeführt hat, fällt man Thorium und die Cerbasen durch Kaliumsulfat aus; die Yttererden bleiben dabei in Lösung und werden später durch geeignete Fraktionierung weiter getrennt. — Da der von Smith untersuchte Samarskit Cer selbst nicht enthielt, so konnte er Lanthan und die Didymkomponenten in der Weise vom Thorium trennen, dass er die aus den Kaliumsulfatdoppelsalzen hergestellten Hydroxyde in alkalischer Suspension mit Chlor behandelte, bis alles ausser dem Thorium in Lösung gegangen war. Das abfiltrierte Thorhydroxyd wurde sodann bestimmt, ebenso die in der Lösung vorhandenen Cerbasen.

Auch durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak konnte Smith

aus dem Gemisch mit den Cerbasen zuerst das Thor in ziemlich reiner Form abscheiden.

4. Analyse von Aeschynit nach Urbain (174). Dieses Titano-Niobat von Eisen, Calcium, Thorium, Yttrium etc. wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei im wesentlichen nur die basischen Bestandteile in Lösung gehen. Eisen und Calcium wird durch Oxalsäure von den seltenen Erden getrennt. Die Oxalate werden wieder in Lösung gebracht und aus dieser fällt man zunächst einen Teil des Thoriums nach der Schützenberger-Boudouardschen Methode durch Digerieren mit schwarzem Kupferoxyd bei 80 °, wobei aber auch ein Teil der anderen Erden mit niedergeschlagen wird. Von diesen kann man das Thorium durch Ammonoxalat und weiter durch Ueberführung in das Acetylacetonat befreien. — Die durch Schwefelwasserstoff von Kupfer wieder befreite Lösung wird nach dem Vertreiben des ersteren und der Oxydation des Eisens wieder mit Oxalsäure versetzt. Den entstehenden Niederschlag der Erdoxalate kalziniert man und löst die Oxyde in Salpetersäure. Zur Isolierung der Cerbasen und des Thoriums von den Yttererden fällt man mit Kaliumsulfat, so dass die letzteren in Lösung bleiben. Aus den ausfallenden Doppelsulfaten scheidet man die Erdhydrate ab, löst diese in Salpetersäure, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und behandelt sie mit einer heissen Ammonoxalatlösung, wobei das Thorium in Lösung bleibt, während die anderen Erden ausfallen [1]). Man fällt das Thorium durch Säuren aus und reinigt es durch Ueberführung in das Acetylacetonat.

5. Die Wertbestimmung des käuflichen Thoriumnitrats. Die Anforderungen, die an ein für die Gasglühlichtindustrie brauchbares Thornitrat zu stellen sind, hat Drossbach (100) angegeben. Zur Prüfung auf den Gehalt an seltenen Erden benützt er eine fraktionierte Fällung mit Ammoniak, bei der sich die Verunreinigungen in den letzten Fraktionen sammeln und in diesen zweckmässig spektralanalytisch nachgewiesen werden. Bei den heute käuflichen Thornitraten, welche meist immerhin schon einen recht hohen Reinheitsgrad aufweisen, dürfte die Drossbachsche Methode kaum zum Ziele führen, und es ist wohl zweckmässiger, die oben angegebene Thiosulfatmethode von

[1]) Vergl. hiezu die oben beschriebene Glasersche Trennungsmethode. Es hängt von dem angewandten Ueberschuss an Ammonoxalat, Temperatur etc. ab, ob das Thoroxalat ausfällt oder gelöst bleibt. Die vorhandenen Angaben sind jedenfalls nicht vollständig und nicht wiederspruchsfrei. Es dürfte noch immer am zweckmässigsten sein, sich bei der „Ammonoxalatmethode“ an die Brauner schen Angaben (p. 390) zu halten.

Fresenius und Hintz (111; p. 398) anzuwenden, welche auch den Nachweis kleiner Mengen Verunreinigungen gestattet [1]).

Noch empfehlenswerter dürfte die neuerdings vorgeschlagene Chromatmethode von Muthmann und Baur (175) sein, deren Ausführung gleichfalls schon oben beschrieben ist (p. 393).

6. Für die Analyse von Glühkörpern für Inkandeszenzlicht bedarf es nach den obigen Angaben über die Trennung des Thors von den seltenen Erden, speziell vom Cer, wohl keiner weiteren Ausführungen. Es mag genügen, darauf hinzuweisen, dass die modernen Glühkörper neben ca. 99 % Thor höchstens 1 % CeO_2 mit nur ganz geringen Mengen Verunreinigungen enthalten. Der Aufschluss des Materiales erfolgt am zweckmässigsten mit Natriumbisulfat. Ausführliche Angaben über Glühkörperanalyse sind zu finden in den Arbeiten von Drossbach (100), Bunte (136) und Glinzer (97), sowie in der zusammenfassenden Abhandlung über Gasglühlicht von Gentsch (164) und in „Herzfeld und Korn, Chemie der seltenen Erden", p. 190.

Theorie des Gasglühlichtes.

Das Thorium und seine Verbindungen erlangten wirtschaftliche Bedeutung erst durch die Einführung der Auerschen Inkandeszenzbeleuchtung, deren Prinzip bekanntlich darin besteht, dass man durch eine nichtleuchtende Flamme einen festen Körper besonderer Zusammensetzung — den Glühmantel oder Glühstrumpf — erhitzt, so dass er ins Glühen gerät und ein intensives Licht ausstrahlt. Es liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, die Anwendung des Thoriums in der Gasglühlichtindustrie zu schildern [2]); dagegen muss ich mit einigen Worten

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich in: Truchot, Les terres rares p. 303.

[2]) Zur Orientierung über die hier nicht behandelte chemische Technologie des Gasglühlichtes können die folgenden Arbeiten dienen, von denen einige eine vollständige Uebersicht über das ganze Gebiet geben: Auer von Welsbach (61); Geitel, Wassergas (Vorgeschichte des Gasglühlichtes, 76); Hartig (93); Witt (94); John (105, T.); Glinzer (Zusammenfassende Uebersicht, 97); Ling (99); Gray (101, 114); Gentsch (Uebersicht, 104); Westphal (102); Drossbach (100, 103, 154, 134, T.); Bunte (106, 136, 153, T.); Killing (138, 118, T.); Nitze (115, 130); Hohmann (137, T.); Lewes (135, T); Moscheles (120, T.); Wenghöffer (131); Krebs (133, T.); Le Chatelier u. Boudouard (139, T.); Truchot (152); Hintz (Zusammenfassender Vortrag 155); Gentsch (Ausführliche Uebersicht, die allerdings in Bezug auf den chemischen Teil nicht einwandsfrei ist 164); Nernst u. Bose

auf die Theorie des Inkandeszenzlichtes eingehen, um die Charakteristik des Thoriums zu vervollständigen.

Bekanntlich wurden in der ersten Periode des Gasglühlichtes sehr verschiedenartige seltene und andere Erden in der mannigfaltigsten Mischung zur Imprägnierung der Glühmäntel angewendet; nach und nach aber stellte sich heraus, dass die vorzüglichste Lichtentwickelung erzielt wurde bei Glühkörpern, die zu ca. 99 % aus Thordioxyd und zu ca. 0,9 % aus Cerdioxyd bestanden. Alle anderen Beimengungen schwächen die Lichtintensität ab. — Das Thorium bildet demnach heute den Hauptbestandteil der Glühkörper; nichtsdestoweniger kann man aber das eminente Leuchtvermögen derselben nicht dem Thordioxyd zuschreiben, weil Glühstrümpfe aus reinem Thormaterial nur ein ganz schwaches Leuchtvermögen zeigen, ebenso wie die Mäntel aus thorfreiem Cer. Zur Erklärung dieser ausserordentlich merkwürdigen Thatsache sind nun verschiedene Theorien aufgestellt worden.

Auer von Welsbach[1]) selbst nahm an, dass sich im Glühkörper Verbindungen der verschiedenen seltenen Erden — „Erdlegierungen" — bilden, denen ein besonders hohes Lichtemissionsvermögen zukäme. Später sprach man von „Lumineszenz", von einem besonderen Strahlungsvermögen (Drossbach), oder nahm auch molekulare Umwandlungen der Masse an, welche mit für die Lichtentwicklung der Glühkörper massgebend sein sollten. Irgend einen anschaulichen Begriff über den zu erklärenden Vorgang aber konnte man aus diesen Hypothesen nicht entnehmen. — Interessant war die „Kontakttheorie" von Bunte, die an die älteren Anschauungen von Killing über katalytische Wirkungen im Glühkörper anknüpfte. Bunte nahm an, dass die aussergewöhnlich starke Lichtentwickelung im Auerschen Glühkörper dadurch bedingt sei, dass das Cerdioxyd eine sehr intensive und schnelle Verbrennung des Leuchtgases bewirke, so dass eine weit höhere Temperatur erzielt werde als ohne diese Kontaktwirkung erreichbar sei. Für die Leuchtwirkung des Glühkörpers käme das Thordioxyd dementsprechend nur insofern in Betracht, als es infolge seiner besonders hohen Feuerbeständigkeit und seines sehr bedeutenden Volumens vorzüglich dazu geeignet sei, das Cerdioxyd in der erforder-

(183, T.); Baur (184, T.); Samtleben (185, T.); P. Truchot, L'Éclairage par l'incandescence. Carré et Naud, Paris; P. Truchot, Les Terres rares, Carré et Naud, Paris.

[1]) Die Litteraturcitate zu den im Folgenden erwähnten Namen sind in der Anmerkung auf der vorigen Seite angegeben. Sie sind mit „T." bezeichnet, ebenso wie einige andere Arbeiten, die für die Theorie in Betracht kommen.

lichen feinen Verteilung in der Flamme zu erhalten. — Diese Kontakttheorie wurde durch Versuche von Le Chatelier und Boudouard widerlegt, welche nachwiesen, dass die Lichtentwickelung der Glühkörper nicht vermindert wird, wenn man sie mit bereits verbrannten Gasen anheizt, so dass also Kontaktwirkungen bei der Verbrennung — und etwa hierdurch erzielte ausserordentliche Temperatursteigerungen — nicht mehr vorhanden sein können. Sie selbst resümieren ihre Anschauungen über die Wirkung der Glühkörper folgendermassen: „Der Strumpf wird von Materialien gebildet, deren Emissionsvermögen bei der angewendeten Temperatur für die verschiedenen Strahlen verschieden ist, d. h. also, er ist — wenigstens bei dieser Temperatur — das, was man einen farbigen Körper nennt. Seine erhebliche Leuchtwirkung resultiert aus dem Umstande, dass sein Emissionsvermögen, welches für blaue, grüne und gelbe Strahlen sehr gross — fast der Einheit gleich — ist, für die roten Strahlen geringer und zweifellos noch beträchtlich kleiner für die ultraroten Strahlen ist. Die relative Menge der als sichtbare Strahlen abgegebenen Energie ist infolgedessen sehr gross; trotzdem ist die absolute Menge der als Licht ausgestrahlten Energie kleiner, als sie bei einem ‚schwarzen' Körper von der gleichen Temperatur sein würde. Ein derartiger schwarzer Körper würde jedoch bei der Erhitzung unter den gleichen Umständen und bei gleich grosser strahlender Oberfläche nur eine weit niedrigere Temperatur annehmen und dementsprechend würde er auch nur eine sehr schwache Leuchtwirkung zeigen." Diese Anschauung von Le Chatelier und Boudouard, welche also von jeder spezifischen, hypothetischen Leuchtwirkung der Glühmasse absieht, wird neuerdings auch unterstützt durch Versuche von Nernst und Bose, welche die Theorie des Glühstrumpfes mit den folgenden Worten aussprechen: „Wegen seiner relativ geringen Wärmeemission vermag der Auerstrumpf die Temperatur der Flammengase weit vollkommener anzunehmen, als Kohleteilchen oder ähnliche schwarze Stoffe; lediglich die erzielte starke Erhitzung befähigt ihn sodann zu seiner intensiven Emission im Gebiet der sichtbaren, besonders der gelben bis violetten Strahlen und bedingt die höhere Oekonomie des Auerbrenners." Diese Ansicht wird jetzt allgemein geteilt, wie auch aus den neuerdings erschienenen Arbeiten von Baur (184) und von Samtleben (185) hervorgeht. Die lange Zeit rätselhafte Wirkungsweise hat damit in ziemlich einfacher Weise eine Erklärung gefunden.

Litteraturübersicht.

1 **1817.** Berzelius, Afhandl. i Physik, Kemi och Mineralogie V., 76; Ann. chim. phys. **5**, 8; Schweiggers J. **21**, 25; J. B. Berz. **1822**, 40.
2 **1824.** Berzelius, K. Vet. Acad. Handl. **1824**, II. **4**, 315; J. B. Berz. **5**, 112.
3 **1829.** Berzelius, K. Vet. Acad. Handl. **1829**, St. 1; Ann. d. Phys. **16**, 385; J. B. Berz. **10**, 98.
4 **1831.** Berzelius, Ann. d. Phys. **22**, 58.
5 **1833.** Wöhler, Ann. d. Phys. **27**, 80.
6 **1834.** Berzelius, Ann. d. Phys. **32**, 595 u. 607.
7 **1835.** Berzelius, Ann. d. Phys. **36**, 18.
8 **1847.** Wöhler, Ann. d. Phys. **70**, 336.
9 **1851.** Bergemann, Ann. d. Phys. **82**, 561; Ann. d. Chem. **80**, 267; Arch. phys. nat. **17**, 316; Ann. chim. phys. [3] **35**, 235; J. B. Berz. **1851**, 340 u. 790.
10 „ Krantz, Ann. d. Phys. **82**, 586; Ann. d. Chem. **80**, 267; J. B. Berz. **1851**, 790.
11 **1852.** Damour, Ann. des mines [5] **1**, 587; Ann. d. Phys. **85**, 555; Ann. d. Chem. **84**, 237; J. B. Berz. **1852**, 367 u. 862.
12 „ Berlin; Ann. d. Phys. **85**, 556; Ann. d. Chem. **84**, 238; J. B. Berz. **1852**, 367 u. 862.
13 „ Bergemann, Ann. d. Phys. **85**, 558; Ann. d. Chem. **84**, 239; J. B. Berz. **1852**, 367 u. 863.
14 „ Berlin, Ann. d. Phys. **87**, 608.
15 **1854.** Dauber, Ann. d. Phys. **92**, 250; J. B. **1854**, 836.
16 **1858.** Zschau, Sill. Amer. Journ. [2] **26**, 359; J. B. **1858**, 708.
17 **1860.** Nordenskjöld u. Chydenius, Oefvers. af K. Vet. Akad. Förh. **1860**, Nr. 3; Ann. d. Phys. **110**, 642; J. pr. Chem. **81**, 208; Chem. Centr. **1860**, 974; J. B. **1860**, 134.
18 „ Scheerer, Berg- u. hüttenmännische Ztg. **1860**, Nr. 12, 124; Jahrb. Min. **1860**, 569; J. B. **1860**, 769.
19 **1861.** Chydenius, Kemisk undersökning of Thorjord och Thorsalter, Helsingfors **1861**; Ann. d. Phys. **119**, 43; J. pr. Chem. **89**, 464; J. B. **1863**, 194.
20 **1862.** Bahr, Oefvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. **1862**, 415; Ann. d. Phys. **119**, 572; J. B. **1863**, 199.
21 **1863.** Delafontaine, N. Arch. phys. nat. **18**, 343; J. B. **1863**, 197.
22 „ Delafontaine, N. Arch. phys. nat. **18**, 369; J. B. **1863**, 201.
23 „ Nicklès, Compt. rend. **57**, 740; J. pr. Chem. **91**, 316; J. B. **1863**, 201.
24 „ Popp, Ann. d. Chem. **131**, 364; J. B. **1864**, 207.
25 **1864.** Bahr, Ann. d. Chem. **132**, 227; J. B. **1864**, 207.
26 „ Hermann, J. pr. Chem. **93**, 106; Bull. soc. chim. [2] **3**, 187; J. B. **1864**, 704.
27 **1865.** Hiortdahl, Compt. rend. **61**, 175; Ann. d. Chem. **137**, 34; J. B. **1865**, 184.
28 **1868.** Thalén, Nova Acta Reg. Societat. Scient. Upsaliensis [3] **6**. Ref. Kayser, Spektralanalyse p. 335.
29 **1874.** Cleve, Bull. soc. chim. [2] **21**, 116; J. B. **1874**, 261.

30 **1875.** Bunsen, Ann. d. Phys. **155**, 379.
31 „ Nilson, Researches on the salts of selen acid, Upsala **1875**, 112.
32 **1876.** Nilson, Ber. d. chem. G. **1876**, 1056 u. 1142; J. B. **1876**, 294.
33 **1877.** Delafontaine, N. Arch. phys. nat. **59**, 176; J. B. **1877**, 251.
34 „ Nordenskjöld, Geol. For. Forhandl. Bd. III, Nr. 7, p. 226; Z. Kryst. **1**, 383; J. B. **1877**, 1276.
35 **1878.** Delafontaine, Compt. rend. **87**, 632; Chem. News **38**, 223; J. B. **1878**, 259.
36 **1880.** Nilson u. Petterson, Ber. d. chem. Ges. **1880**, 1459; Compt. rend. **91**, 232; J. B. **1880**, 237.
37 **1881.** Clarke, Phil. Mag. [5] **12**, 101; Am. Chem. J. **3**, 263; J. B. **1881**, 7.
38 „ Crookes, Proc. Lond. Roy. Soc. **32**, 206; Ann. chim. phys. [5] **23**, 555; Chem. News **43**, 237; Compt. rend. **92**, 1281; J. B. **1881**, 131.
39 „ Collier, Journ. Am. Chem. Soc. **2**, 73; Z. Kryst. **5**, 514; J. B. **1881**. 1361.
40 **1882.** Nilson, Ber. d. chem. G. **1882**, 2521; Compt. rend. **95**, 729; J. B. **1882**, 352.
41 „ Nilson, Ber. d. chem. G. **1882**, 2537; Compt. rend. **95**, 727; J. B. **1882**, 352.
42 „ Nilson, Ber. d. chem. G. **1882**, 2519; Compt. rend. **95**, 784; Ann. chim. phys. [5] **30**, 563; J. B. **1882**, 1528.
43 „ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **94**, 1441; Chem. News **45**, 207; J. B. **1882**, 1296.
44 „ Lindström, Geol. for. Stockholm. Forhandl. **5**, 270; Z. Kryst. **6**, 513; J. B. **1882**, 1528.
45 „ König, Proc. Acad. Nat. Sc. Philad. **1882**, 15; Z. Kryst. **7**, 423; J. B. **1882**, 1541; **1883**, 1862.
46 **1883.** Nilson, Ber. d. chem. Ges. **1883**, 153; Compt. rend. **96**, 346; Chem. News **47**, 122; J. B. **1883**, 118 u. 409.
47 „ Demarçay, Compt. rend. **96**, 1860; Chem. News **48**, 49; J. B. **1883**, 409.
48 „ Smith, Am. Chem. J. **5**, 44 u. 73; Chem. News **48**, 13 u. 29; Chem. News **51**, 289 u. 304; J. B. **1883**, 1562 u. J. B. **1885**, 1931.
49 „ Penfield, Am. J. of Science (Sill.) [3] **24**, 250; Z. Kryst. **7**, 366; J. B. **1883**, 1861.
50 „ Dunnington, Am. Chem. J. **4**, 138; J. B. **1883**, 1862.
51 „ Liversidge, The Minerals of New South Wales. II. Edition, Sidney **1882**; Z. Kryst. **8**, 87; J. B. **1883**, 1862.
52 „ Wallroth, Bull. soc. chim. [2] **39**, 318.
53 **1884.** Blomstrand, J. pr. Chem. [2] **29**, 191; Am. J. of Science (Sill.) [3] **27**, 493; J. B. **1884**, 1938.
54 „ Haushofer, Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. W. **13**, 436; Ber d. chem. G. **1884**, 182; J. B. **1884**, 1551.
55 „ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **99**, 525; J. B. **1884**, 1594.
56 **1885.** Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **100**, 605; Chem. News **51**, 148; J. B. **1885**, 493.
57 „ Troost, Compt. rend. **101**, 210; J. B. **1885**, 497.
58 „ Troost, Compt. rend. **101**, 360; J. B. **1885**, 46.
59 „ Cleve, Bull. soc. chim. [2] **43**, 53; J. B. **1885**, 491.

60 **1885** Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. **1885**, 97; J. B. **1885**, 537.
61 „ Auer v. Welsbach, D.R.P. Nr. 39162, 41945, 44016.
62 **1886.** Troost u. Ouvrard, Compt. rend. **102**, 1422; J. B. **1886**, 453.
63 **1887.** Krüss u. Nilson, Oefvers. af K. Swenska Vetenskaps Akad. Förhandl. **1887**, Nr. 5; Ber. d. chem. Ges. **1887**, 1665; J. B. **1887**, 55; Chem. Centr. **1887**, 977.
64 „ Krüss u. Nilson, Z. phys. Chem. **1**, 301; J. B. **1887**, 70; Chem. Centr. **1887**, 947.
65 „ Krüss u. Nilson, Ber. d. chem. Ges. **1887**, 2134; Chem. News **56**, 74, 85, 135, 145, 154, 165, 172; J. B. **1887**, 474.
66 „ Troost u. Ouvrard, Compt. rend. **105**, 255; J. B. **1887**, 556.
67 „ Troost u. Ouvrard, Compt. rend. **105**, 30; J. B. **1887**, 554.
68 „ Willgerodt, J. pr. Chem. [2] **35**, 142; J. B. **1887**, 70.
69 **1889.** Nordenskjöld, Geol. Fören. Stock. Förh. **9**, 26 u. 434; Jahrb. Min. **1889** I., 396; Chem. Centr. **1890** I., 611.
70 „ Troost u. Ouvrard, Ann. chim. phys. [6] **17**, 227; Chem. Centr. **1889**, II.
71 **1890.** Brögger, Z. Kryst. **16**, 1; Chem. Centr. **1890** II., 413.
72 „ Blomstrand, J. pr. Chem. [2] **41**, 266; J. B. **1890**, 603.
73 „ Hidden u. Mackintosh, Am. J. of Science (Sill.) [3] **38**, 474; Chem. Centr. **1890** I., 281.
74 „ Bakhuis-Roozeboom, Z. f. phys. Chem. **5**, 198; Chem. Centr. **1890** I., 990.
75 „ Cleve, Z. Kryst. **16**, 127.
76 „ Geitel, „Wassergas", Berlin **1890**.
77 **1891.** Clarke, Chem. News **63**, 76; J. B. **1891**, 79.
78 „ Winkler, Ber. d. chem. G. **1891**, 873; J. B. **1891**, 494.
79 „ Hidden u. Mackintosh, Am. J. of Science (Sill.) α) [3] **38**, 461 (1888) u. β) **41**, 438 (1891).
80 „ Hillebrand u. Melville, Am. Chem. Z. **14**. 1; Chem. Centr. **1892** I., 554.
81 **1893.** Troost, Compt. rend. **116**, 1227; Chem. Centr. **1893** II., 191.
82 „ Troost, Compt. rend. **116**, 1428; Chem. Centr. **1893** II., 356.
83 „ Hillebrand, Bull. U. S. Geol. Survey **113**, 249; Z. anorg. Chem. **3**, 249; Chem. Centr. **1893** I., 925.
84 „ Krüss u. Volck, Z. anorg. Chem. **5**, 75; Chem. Centr. **1893** II., 717.
85 „ Jannasch, Locke u. Lesinsky, Z. anorg. Chem. **5**, 283; Chem. Centr. **1894** I., 13.
86 **1894.** Böttinger, Z. anorg. Chem. **6**, 1; Chem. Centr. **1894** I., 720.
87 „ Krüss, Z. anorg. Chem. **6**, 49; Chem. Centr. **1894** I., 721.
88 „ Dennis u. Kortright, Am. Chem. Z. **16**, 79; Z. anorg. Chem. **6**, 35; Chem. Centr. **1894** I., 720.
89 „ Volck, Z. anorg. Chem. **6**, 161; Chem. Centr. **1894** I., 819.
90 „ Jannasch, Z. anorg. Chem. **6**, 175; Chem. Centr. **1894** I., 820.
91 „ Locke, Z. anorg. Chem. **7**, 345; Chem. Centr. **1894** II., 962.
92 „ Bokorny, Chem. Z. **1894**, 1739.
93 „ Hartwig, Das Gasglühlicht **1894**.
94 „ Witt, Die chem. Industrie **1894**, 120.

95 **1895.** Palmer, Am. Chem. J. **17**, 374; Chem. Centr. **1895** II., **14**.
96 „ Smith u. Harris, J. Amer. Chem. Soc. **17**, 654; Chem. Centr. **1895** II., 590.
97 „ Glinzer, Z. f. angew. Chem. **1895**, 185; Schill. J. f. Gasbel. **1895**, 295 u. 310.
98 „ Schmelk, Z. angew. Chem. **1895**, 542; Chem. Centr. **1895** II., 344.
99 „ Ling, Chem. Z. **19**, 1468; Chem. Centr. **1895** II., 590.
100 „ Drossbach, Schill. J. f. Gasbel. **1895**, 481.
101 „ Gray, Chem. Z. **19**, 705.
102 „ Westphal, Schill. J. f. Gasbel. **1895**, 363.
103 „ Drossbach, Schill. J. f. Gasbel. **1895**, 581.
104 „ Gentsch, „Gasglühlicht, dessen Geschichte, Wesen und Wirkung"; Dingl. polyt. J. **1895**, **295**, Heft 9.
105 „ John, Ann. Phys. (Wiedemann) **56**, 433; Schill. J. f. Gasbel. **1896**, 427.
106 „ Bunte, Schill. J. f. Gasbel. **1895**, 547.
107 „ Thesen, Chem. Z. **1895**, 2254.
108 **1896.** Moissan u. Etard, Compt. rend. **122**, 573; Chem. Centr. **1896** I., 834.
109 „ Urbain, Bull. soc. chim. [3] **15**, 347; Chem. Centr. **1896** I., 887.
110 „ Larssen, Z. anorg. Chem. **12**, 188; Chem. Centr. **1896** II., 235.
111 „ Fresenius u. Hintz, Z. analyt. Chem. **35**, 525; Chem. Centr. **1896** II., 756.
112 „ Glaser, J. Am. Chem. Soc. **18**, 782; Chem. Z. **20**, 612; Chem. Centr. **1896** II., 803.
113 „ Dennis, J. Am. Chem. Soc. **18**, 947; Chem. Centr. **1897** I., 128.
114 „ Gray, Berg- u. hüttenmänn. Z. **54**, 410; Z. f. pr. Geol. **1895**, 219; Chem. Centr. **1896** I., 214.
115 „ Nitze, Schill. J. f. Gasbel. **1896**, 88.
116 „ Phipson, Chem. News **73**, 145; Chem. Centr. **1896** I., 1052.
117 „ Drossbach, Ber. d. chem. G. **29**, 2452; Chem. Centr. **1896** II., 1085.
118 „ Killing, Schill. J. f. Gasbel. **39**, 697.
119 **1897.** Moissan u. Etard, Ann. chim. phys. [7] **12**, 427; Chem. Centr. **1897** II., 1138.
120 „ Krüss, Z. anorg. Chem. **14**, 361; Chem. Centr. **1897** II., 252.
121 „ Lesinsky u. Gundlich, Z. anorg. Chem. **15**, 84; Chem. Centr. **1897** II., 790.
122 „ Hintz u. Weber, Z. analyt. Chem. **36**, 27; Chem. Centr. **189** I., 7306.
123 „ Glaser, Z. analyt. Chem. **36**, 213; Chem. Centr. **1897** I., 851.
124 „ Hintz u. Weber, Z. analyt. Chem. **36**, 676; Chem. Centr. **1898** I., 144.
125 „ Delafontaine, Chem. News **75**, 230; Chem. Centr. **1897** II., 70.
126 „ Fuhse, Z. angew. Chem. **1897**, 115; Chem. Centr. **1897** I., 580.
127 „ Kosmann, Deutsche Patentschrift Nr. 90652; Patentblatt **18**, 117; Chem. Centr. **1897** I., 837.
128 „ Buddäus, Preussner, Itzig u. Oppenheimer, Deutsche Patentschr. Nr. 95061; Patentblatt **19**, 2; Chem. Centr. **1897** I., 486.
129 „ Fronstein u. Mai, Deutsche Patentschrift Nr. 93940; Chem. Centr. **1897** I.
130 „ Nitze, Dingl. polyt. Journ. **306**, **144**; Chem. Centr. **1897** II., 1112; Industries and Iron **23**, 198.

131 **1897.** Wenghöffer, B. Pharm. J. **7**, 85; Chem. Centr. **1897** I., 1108.
132 „ Moscheles, Z. f. Beleuchtungswesen **1897**, Heft 11.
133 „ Krebs, Z. f. Beleuchtungswesen **1897**.
134 „ Drossbach, Schill. J. f. Gasbel. **1897**, 174.
135 „ Lewes, Schill. J. f. Gasbel. **1897**, 182.
136 „ Bunte, Schill. J. f. Gasbel. **1897**, 422.
137 „ Hohmann, Schill. J. f. Gasbel. **1897**, 456.
138 „ Killing, Schill. J. f. Gasbel. **1897**, 339.
139 **1898.** Le Chatelier u. Boudouard, Compt. rend. **126**, 1861; Z. phys. Chem. **28**, 566.
140 „ Wyrouboff u. Verneuil, Compt. rend. **126**, 340 u. **127**, 412; Bull. soc. chim. [3] **19**, 219; Chem. Centr. **1898** I., 529 u. **1898** II., 883.
141 „ Wyrouboff u. Verneuil, Compt. rend. **127**, 863 u. **128**, 501; Bull. soc. chim. [3] **21**, 118; Chem. Centr. **1899** I., 14 u. 726.
142 „ Wyrouboff u. Verneuil, Compt. rend. **128**, 1573; Chem. Centr. **1899** II., 333.
143 „ Posetto, Giorn. Farm. chim. **48**, 49; Chem. Centr. **1898** I., 634.
144 „ Haber, Monatshefte f. Chem. **18**, 687; Chem. Centr. **1898** I., 657.
145 „ Glaser, Z. analyt. Chem. **37**, 25; Chem. Centr. **1898** I., 770.
146 „ Brauner, Proc. Chem. Soc. **1897/98** Nr. 191 p. 67; Chem. Centr. **1898** I., 918.
147 „ Brauner, Proc. Chem. Soc. **1897/98** Nr. 191 p. 68.; Chem. Ztg. **1898**, 272; Chem. Centr. **1898** I., 918.
148 „ Brauner, Deutsche Patentschrift Nr. 97 689; Patentblatt **19**, 440; Chem. Centr. **1898** II., 654.
149 „ Brauner, J. Chem. Soc. Lond. **73**, 951; Chem. Centr. **1899** I., 822.
150 „ Matthews, J. Am. Chem. Soc. **20**, 815 u. 839; Chem. Centr. **1899** I., 15.
151 „ Boudouard, Bull. soc. chim. [3] **19**, 10; Chem. Centr. **1898** I., 435.
152 „ Truchot, Chem. News **77**, 134.
153 „ Bunte, Ber. d. chem Ges. **1898**, 5; Schill. J. f. Gasbel. **1898**, 19.
154 „ Drossbach, Schill. J. f. Gasbel. **1898**, 352.
155 „ Hintz, „Ueber Gasglühlicht". Vortrag. Wiesbaden bei Kreidel.
156 „ Schmidt, Verhandl. d. phys. G. z. Berlin **17**, 1 u. Ann. Phys. (Wiedemann) **65**, 141; Compt. rend. **126**, 1264.
157 „ M. P. u. S. Curie, Compt. rend. **126**, 1101; Chem. Centr. **1898** II., 572
158 „ Crookes, Nature **58**, 438.
159 „ Elster u. Geitel, Ann. Phys. (Wiedemann) **66**, 735; Chem. Centr. **1899** I., 4.
160 „ Truchot, „Les terres rares". Paris **1898**, (Carré & Naud).
161 **1899.** Meyer, Ann. Phys. **68**, 324; Wiener Monatsh. **1899**, 369; Chem. Centr. **1899** II., 163 u. 740.
162 „ Dawson u. Williams, Proc. Chem. Soc. **15**, 211; Chem. Centr. **1900** I., 86.
163 „ Kauffmann, Zur Kenntnis einiger neuer Thoriumsalze. Inauguraldissertation, Rostock **1899**.
164 „ Gentsch, Verhandl. d. Vereins z. Förderung d. Gewerbefleisses **1899**, 57. 101. 141. 210. 225.

165 **1899.** Owens, Phil. Magazine [5] **48**, 360.

166 „ Rutherford, Phil. Magazine a) [5] **47**, 122 (Januar 1899); b) [5] **49**, 1 (Januar 1900; Chem. Centr. **1900** I., 388); c) [5] **49**, 162 (Februar 1900); Chem. Centr. **1900** I., 706.

167 **1900.** Muthmann u. Baur, Ber. d. chem. Ges. **1900**, 1748; Chem. Centr. **1900** II., 234.

168 „ Manzelius, Bull. soc. franç. Min. **23**, 25; Chem. Centr. **1900** I., 1304.

169 „ Rosenheim u. Schilling, Ber. d. chem. Ges. **1900**, **33**, 977; Chem. Centr. **1900** I., 947.

170 „ Fock, Z. Kryst. **32**, 250; Chem. Centr. **1900** I., 580.

171 „ Meyer u. Jacoby, Ber. d. chem. Ges. **33** (1900), 2135; Chem. Centr. **1900** II., 420; Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 359.

172 „ Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. **25**, 388; Chem. Centr. **1900** II., 21.

173 „ Chavastelon, Compt. rend. **130**, 781; Chem. Centr. **1900** I., 876.

174 „ Urbain, Ann. chim. phys. [7] **19**, 184; Chem. Centr. **1900** I., 516.

175 „ Muthmann u. Baur, Ber. d. chem. G. **33** (1900), 2028; Chem. Centr. **1900** II., 420.

176 „ Formánek, Z. analyt. Chem. **39**, 409 u. 673; Chem. Centr. **1900** II., 714 u. **1901** I., 275.

177 „ Matignon, Compt. rend. **131**, 837; Chem. Centr. **1901** I., 85.

178 „ Matignon, Compt. rend. **131**, 891; Chem. Centr. **1901** I., 85.

179 „ Crookes, Proc. Roy. Soc. Lond. **66**, 409; Chem. Centr. **1900** II., 365.

180 „ Afanassiew, Journ. russ. phys. Ges. **32** (Phys. T.), 103; Chem. Centr. **1900**, II., 415.

181 „ Bose u. Jüttner, Chem. Ztg. **24**, 417; Chem. Centr. **1900** II., 3.

182 „ Curtius u. Darapsky, J. pr. Chem. [2] **61**, 408; Chem. Centr. **1900** I., 16.

183 „ Nernst u. Bose, Phys. Ztschr. **1**, 291.

184 „ Baur, Z. angew. Chem. **1900**, 1055; Chem. Centr. **1900** II., 1042.

185 „ Samtleben, Schill. J. f. Gasbel. **43**, 569; Chem. Centr. **1900** II., 602.

186 „ Bowmann, Z. Kryst. **33**, 113; Chem. Centr. **1900** II., 815.

187 „ Derby, Am. J. Science (Sill.) [4] **10**, 217; Chem. Centr. **1900** II., 815.

188 **1901.** Matignon u. Délepine, Compt. rend. **132**, 36; Chem. Centr. **1091** I., 295.

189 „ Herzfeld u. Korn, Chemie der seltenen Erden. Berlin **1901**. (Springer.)

190 „ Wyrouboff, Bull. soc. chim. [3] **25**, 105; Chem. Centr. **1901** I., 494.

191 „ Drossbach, Deutsche Patentschrift Nr. 117755; Chem. Centr. **1901** I., 546.

192 „ Hofmann u. Heidepriem, Ber. d. chem. Ges. **34**, 914 (1901); Chem. Centr. **1901** I., 1085.

193 „ Baur, Deutsche Patentschr. Nr. 120013; Chem. Centr. **1901** I., 1024.

194 „ Brauner, Proc. Chem. Soc. **17**, 67; Chem. Centr. **1901** I., 1036.

195 „ Wyrouboff, Bull. soc. franç. Minéral. **24**, 105; Chem. Centr. **1901** I., 1353.

196 „ Stevens, Z. f. anorg. Chem. **27**, 41; Chem. Centr. **1901** I., 1034.

197 „ Wyrouboff, Z. f. anorg. Chem. **28**, 90.

Ueber feste Lösungen.

Von

Dr. Giuseppe Bruni, Privatdozent a. d. Universität Bologna.

(Deutsch von Dr. E. E. Basch, Wien.)

Mit 4 Abbildungen.

Einleitung.

Der Name und der Begriff der „festen Lösung" wurde von J. H. van't Hoff[1]) in die Wissenschaft eingeführt.

Um das anormale kryoskopische Verhalten zu erklären, welches Körper in Lösungsmitteln zeigen, die in gewissem Sinne eine ihnen analoge Konstitution besitzen — nahm er, wie wir später ausführlich zeigen werden — an, dass in solchen Fällen nicht das reine Lösungsmittel ausfriert, sondern dass der gelöste Körper mit diesem zusammen krystallisieren kann. Diese Annahme erwies sich auch experimentell als vollkommen richtig. Jene Mischkrystalle, die sich aus verdünnten flüssigen Lösungen ausscheiden, nannte er „verdünnte feste Lösungen".

Daraufhin sind zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt worden, und wenn der Gegenstand auch längst noch nicht erschöpft ist, so haben doch die bisherigen Studien bereits zur Kenntnis einer grossen Zahl von Thatsachen geführt, so dass es geboten erscheint, hier eine zusammenfassende Darstellung zu geben.

Wir nehmen hier den Ausdruck „Lösung" in dem gewöhnlichen[2]) Sinne, nach welchem man darunter ein homogenes Gemisch versteht, dessen Zusammensetzung sich kontinuierlich innerhalb bestimmter Grenzen ändern kann. Nach dieser Definition ist der Begriff vollständig unabhängig vom Aggregatzustand, und ebenso wie es gasförmige und flüssige Lösungen gibt, kann man auch von festen sprechen, sofern feste Gemische existieren, die obige Forderung erfüllen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 323.

[2]) van't Hoff, l. c.; Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. **1**, 606; Bancroft, Phase Rule 35; Le Chatelier, Equilibres chimiques 133.

Es ist nicht überflüssig, dies festzustellen, weil einige Autoren[1]) diesen Begriff mit den Worten „physikalisches Gemisch" bezeichnen und sie scheinen dem Ausdruck „Lösung" einen viel geringeren Umfang geben zu wollen. Solche Differenzen waren trotz ihrer rein formellen Natur nicht ohne Einfluss auf die Entstehung der Polemiken, welche über die festen Lösungen geführt wurden.

Es ist von vornherein zu erwarten, dass die Existenzfähigkeit von festen Lösungen, oder mit anderen Worten, die gegenseitige Mischbarkeit der Körper im festen Zustand eine viel beschränktere ist als für die anderen Aggregatzustände.

Wegen ihrer eigenartigen Beschaffenheit ist die Mischbarkeit der Gase und damit die Existenzfähigkeit gasförmiger Lösungen unbegrenzt und unabhängig von der chemischen Natur und dem Mengenverhältnis der Bestandteile. Wohl aber begrenzen diese Momente die Mischbarkeit von Flüssigkeiten. Während einige Flüssigkeitspaare (Wasser und Alkohol) bei jeder Temperatur sich in allen Verhältnissen mischen, können andere nur in bestimmten Grenzen sich gegenseitig lösen (Wasser und Aether). Diese Löslichkeit kann auch eine sehr kleine sein, praktisch sogar gleich Null (Wasser und Quecksilber) werden.

Diese Beschränkungen werden voraussichtlich bei festen Körpern noch ausgedehntere sein. Die Ursache ist bei allen festen Körpern die Kohäsionserscheinung und dann für die grosse Anzahl der eigentlichen festen, der krystallinischen Substanzen eben die krystallinische Form — worauf wir später eingehend zurückkommen werden.

Doch waren Fälle von homogenen festen Gebilden, welche sich der obigen Definition von Lösungen unterordnen, schon vor der ersten Abhandlung von van't Hoff bekannt.

So wie alle festen Körper teilen wir auch die festen Lösungen in zwei Gruppen: die amorphen festen Lösungen und die krystallinischen oder Mischkrystalle.

Als typisches Beispiel für die ersteren seien die Gläser erwähnt, speziell die gefärbten, bei welchen der Farbstoff in homogener Weise in der ganzen Masse verteilt ist.

Krystallinische feste Lösungen waren schon frühe in reichlicher Zahl bekannt.

In der That, nachdem Eilhardt Mitscherlich den Begriff des Isomorphismus eingeführt hatte, wurde von ihm und anderen konstatiert, dass Körper, welche die gleiche oder ähnliche Krystallform

[1]) Nernst, Theoretische Chem. 1. Aufl. 87.

und Konstitution besitzen, im allgemeinen unter Bildung von ganz homogenen Mischkrystallen zusammen krystallisieren können. In analoger Weise wie bei Flüssigkeiten gibt es auch bei den Mischkrystallen Körperpaare, welche solche in jedem Verhältnis bilden können (Alaune), und andere, die nur innerhalb gewisser Grenzen miteinander krystallisieren (Berylliumsulfat und Seleniat). Durch neuere Versuche sind natürlich noch zahlreiche Fälle von anderen Mischkrystallen bekannt geworden.

Wir werden im ersten, allgemeinen Teil dieser Arbeit die Eigenschaften von festen Lösungen und die Verhältnisse ihrer Bildung studieren, wobei es auf die Betrachtung der heterogenen Gleichgewichte jener Systeme ankommt, in welchen sich feste Lösungen bilden. Hierbei wird die Bildung von Mischkrystallen aus verdünnten Lösungen unsere besondere Aufmerksamkeit verdienen, sowie die damit verknüpfte Möglichkeit, auf das Molekulargewicht von Körpern im festen Zustand Schlüsse zu ziehen.

Im zweiten, speziellen Teile werden wir eine kurze Zusammenstellung von sämtlichen bisher bekannten Fällen fester Lösungen geben und nach den Konstitutions- und Konfigurationsverhältnissen fragen, die zur Bildung von festen Lösungen zwischen zwei Körpern notwendig sind. Wir werden auch sehen, wie man umgekehrt aus der Bildung oder Nichtbildung derselben Schlussfolgerungen bezüglich der Konstitution und Konfiguration von noch nicht genau bekannten Körpern ziehen kann.

In beiden Teilen werden wir überwiegend krystallinische Lösungen behandeln.

I. Bildungsverhältnisse der festen Lösungen.

1. Diffusionserscheinungen zwischen festen Körpern.

Die oben erwähnten eigenartigen Eigenschaften der festen Substanzen wirken nicht nur in dem Sinne, dass sie in vielen Fällen die Existenzfähigkeit von festen Lösungen beschränken und aufheben, sondern auch derart, dass sie in Fällen, wo diese existieren, deren Bildung erschweren und vielfach praktisch unmöglich machen.

Die flüchtigen und flüssigen Lösungen bilden sich infolge der Diffusion, vermöge welcher die Moleküle jedes Bestandteiles die Neigung haben, von Orten grösserer zu solchen kleinerer Konzentration zu wandern.

Bringt man beliebige Mengen zweier Gase in einen begrenzten Raum, so diffundieren diese mit grösserer oder kleinerer, immer aber mit erheblicher Geschwindigkeit, so dass nach kurzer Zeit der Raum gleichförmig von den Molekeln der beiden erfüllt ist.

Wenn man zwei mischbare Flüssigkeiten miteinander in Berührung bringt oder einen festen Körper in eine Flüssigkeit taucht, in welcher er sich löst, so geht die Diffusion zwar nicht so schnell wie bei den Gasen, in vielen Fällen sogar nur sehr langsam vor sich — nach einer gewissen Zeit jedoch ist die Mischung stets homogen. Auch kann man durch mechanisches Rühren diesen Vorgang erleichtern und beschleunigen.

Das Diffusionsvermögen fester Körper ist dagegen im allgemeinen ein sehr kleines, in den meisten Fällen kann man sagen praktisch gleich Null.

Doch sind auch gute Beispiele von Diffusionen in festen, besonders amorphen Körpern bekannt. Wir wollen dieselben hier kurz erwähnen.

Ein typisches Beispiel ist die Diffusion des Kohlenstoffs im Porzellan. Es ist dieses um so entscheidender, als zu seiner Erklärung nicht an eine chemische Reaktion gedacht werden kann. Violle[1]) und Sydney Marsden[2]) haben festgestellt, dass Porzellantiegel und -schalen, welche in Graphit erhitzt werden, nach einer gewissen Zeit merkliche Mengen von Kohlenstoff einschliessen.

Noch interessanter, wenigstens in ihrer praktischen Bedeutung ist die Wanderung des Kohlenstoffs in das Eisen bei der Darstellung von Cementstahl, bei welcher die Eisenstäbe im Kohlenstoff erhitzt werden und von diesem bis zu 5 % aufnehmen. Nach eingehenden Beobachtungen von Colson[3]) diffundiert der Kohlenstoff in das Innere der Masse bei etwa 250° mit einer verhältnismässig grossen Geschwindigkeit, weil er schon nach ein bis zwei Tagen daselbst bemerkbar ist.

Ferner wurde von Helmholtz[4]) gezeigt, dass sich Glas, in den elektrischen Strom geschaltet, wie ein Leiter zweiter Klasse, wie ein Elektrolyt verhält, dass also das Durchgehen des Stromes von einer Bewegung des Stoffes begleitet ist. Warburg[5]) hat bewiesen, dass

[1]) Compt. Rend. **94**, 28.
[2]) Proc. Edinb. Soc. **10**, 712.
[3]) Compt. Rend. **93**, 1074; **94**, 26.
[4]) Faraday lecture 1881.
[5]) Wied. Ann. **38**, 396.

hierbei die Natriumionen mit der grösseren Geschwindigkeit wandern. Diese Thatsachen sind um so interessanter, als nach Nernst[1]) die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und ihre Diffusionskonstante eng verknüpft sind, so dass man aus einer dieser Grössen die andere berechnen kann.

Endlich sei noch die Thatsache erwähnt, dass nach Spring[2]) beim Komprimieren eines Gemisches von festem Bariumsulfat und Natriumkarbonat oder des reciproken Salzpaares ein teilweiser doppelter Umsatz stattfindet, was natürlich nur bei Diffusion der festen Körper denkbar ist.

Mit Ausnahme von wenigen Fällen ist aber diese zwischen festen Körpern und besonders krystallinischen sehr klein, so dass sie sich der Beobachtung entzieht. Auf solchem Wege kann also die Bildung von Mischkrystallen kaum stattfinden; auch dann nicht, wenn diese thatsächlich existenzfähig sind. So kann man z. B. bei Schichtkrystallen von verschieden gefärbten Krystallen keinerlei Diffusion an den Berührungsflächen beobachten. Hat man einen Schichtkrystall, dessen Kern Chromalaun, dessen Hülle gewöhnlicher Alaun ist, so bleibt die scharfe Trennungslinie zwischen der violetten und der farblosen Zone erhalten, wenn wir auch auf anderem Wege homogene Mischkrystalle von gleicher Zusammensetzung darstellen können. Die Thatsache, dass diese Schichten von verschiedener Farbe sich ohne bemerkbare Diffusion auch in Mineralien finden, die aus sehr frühen Zeitepochen stammen, beweist, dass auch in sehr grossen Zeiträumen die Diffusion praktisch gleich Null ist.

2. Bildung von Mischkrystallen aus flüssigen Lösungen.

Die Mischkrystalle bilden sich in der Weise, dass ihre festen Bestandteile einen anderen Aggregatzustand durchlaufen. Dass dieser der gasförmige sein könnte, das heisst, dass Mischkrystalle sich durch Sublimation bilden können, soll hier als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, wurde jedoch bisher weder ausgesprochen noch konstatiert. Dagegen haben sich alle Mischkrystalle, welche wir kennen und studieren, aus flüssigen Gemischen gebildet. Das Problem dieser Bildungsverhältnisse, das heisst des heterogenen Gleichgewichtes zwischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 613.
[2]) Bulletin Soc. Chim. **44**, 166, 299.

festen und flüssigen Lösungen, ist also von höchster Bedeutung und muss gründlich behandelt werden.

Es können zwei Fälle auftreten. Zunächst kann die Bildung fester Lösungen in einem binären System stattfinden, in welchem Falle man es mit einem flüssigen Gemisch zweier Körper zu thun hat, aus welchem diese zusammen krystallisieren. Die Lösung kann verdünnt sein, wobei dann einer der beiden Körper als Lösungsmittel und der andere als gelöster Körper gilt, oder es kann sich um konzentrierte Lösungen oder Schmelzen handeln, wobei dieser Unterschied aufhört.

In zweiter Linie entstehen krystallinische feste Lösungen in Gemischen von mehr als zwei Stoffen, also in ternären und noch komplizierteren Systemen. Von diesen ist der in der Praxis weitaus wichtigste Fall jener, in welchem zwei isomorphe oder auch sonstwie zusammen krystallisierende Körper in einem dritten gelöst sind. In einem solchen Systeme bilden sich eine grosse Anzahl von Mischkrystallen, so auch die ersten, die überhaupt bekannt wurden: nämlich die Mischkrystalle zweier Salze, die aus einer wässerigen Lösung der beiden Komponenten erhalten wurden.

3. Bildung von Mischkrystallen aus binären Systemen. Verdünnte feste Lösungen.

Als nach den ersten kryoskopischen Versuchen von Raoult und besonders nach ihrer theoretischen Erklärung durch van't Hoff die diesbezüglichen Untersuchungen in grossem Massstab begonnen hatten und von Paternò, Nasini, Auwers, Beckmann, Eykman u. a. eine grosse Anzahl Lösungsmittel studiert worden waren, fand man sofort, dass viele Lösungen verschiedener Substanzen ein kryoskopisches Verhalten zeigten, das erheblich von dem erwarteten abwich. Abgesehen von dem besonderen Verhalten der Elektrolyte, dessen Erklärung durch die geniale Theorie von Arrhenius gegeben war, zeigte sich noch eine andere Reihe von abweichenden Ergebnissen, in dem Sinne nämlich, dass die gefundene Gefrierpunktserniedrigung kleiner als die theoretische war. Berechnet man das Molekulargewicht nach der üblichen Formel

$$m = \frac{a\,t}{\Delta},$$

so erhält man Werte, die grösser sind als die thatsächlichen. Die meisten dieser Unregelmässigkeiten zeigten, wie besonders Paternò

hervorhob, organische hydroxylhaltige Körper (Säuren, Alkohole, Phenole, Oxime) in bestimmten organischen Lösungsmitteln, hauptsächlich Kohlenwasserstoffen. Man führte diese Abweichungen auf molekulare Associationen oder teilweise Polymerisation zurück. In der That wird eine solche Anomalie in sehr verdünnten Lösungen fast gleich Null und wächst mit zunehmender Konzentration.

Es gab jedoch auch eine Anzahl von Lösungen, für die eine solche Erklärung unwahrscheinlich schien sowohl durch die Natur der Stoffe als noch mehr durch die Thatsache, dass das Mass der Abweichung für jede Konzentration fast gleich blieb. Typisch waren folgende Fälle: Thiophen, Pyridin und Piperidin in Benzol (Paternò) [1]), Aldoxim in Acetoxim und m-Kresol in Phenol (Eykman) [2]), Pyrrol in Benzol (Magnanini) [3]). Van't Hoff hob hervor, dass die Konstitution dieser Substanzen eine sehr grosse Aehnlichkeit mit jener der betreffenden Lösungsmittel hätte, dass es schon bekannt sei, wie schwer Phenol von seinen Homologen durch Krystallisation zu trennen ist und dass dasselbe noch mehr von Benzol und Thiophen gelte. Er erklärt also, wie schon gesagt, die Anomalie durch das Zusammenkrystallisieren der beiden Körper, die Bildung von festen Lösungen. Dass in solchen Fällen die allgemeinen Gesetze der Lösung, nach welchen die Erniedrigung durch die Formel gegeben ist:

$$(1) \qquad \Delta = \frac{a\,t}{m} = \frac{a}{m}\,\frac{0{,}02\,T^2}{w},$$

nicht mehr zutreffen können, ist selbstverständlich, weil diese Gesetze unter der Voraussetzung abgeleitet sind, dass aus der Lösung das reine Mittel auskrystallisiert.

Van't Hoff zeigte auch noch, dass die Richtung der thatsächlichen Abweichung mit der zu erwartenden übereinstimmt. In dem umstehenden Diagramm sind als Abcissen die Temperatur, als Ordinaten die Drucke aufgetragen. AB und CD stellen die Dampfdruckkurven eines bestimmten Körpers im flüssigen, beziehungsweise festen Zustand dar. Beim Gefrierpunkt sind bekanntlich die beiden Drucke gleich, er ist somit durch den Schnittpunkt der Kurven dargestellt (über T_0). Löst man nun einen zweiten Stoff in diesem, so wird dessen Dampfdruck erniedrigt und $A_1 B_1$ wird die betreffende Kurve. Krystallisiert nun reines Lösungsmittel aus der Lösung, so

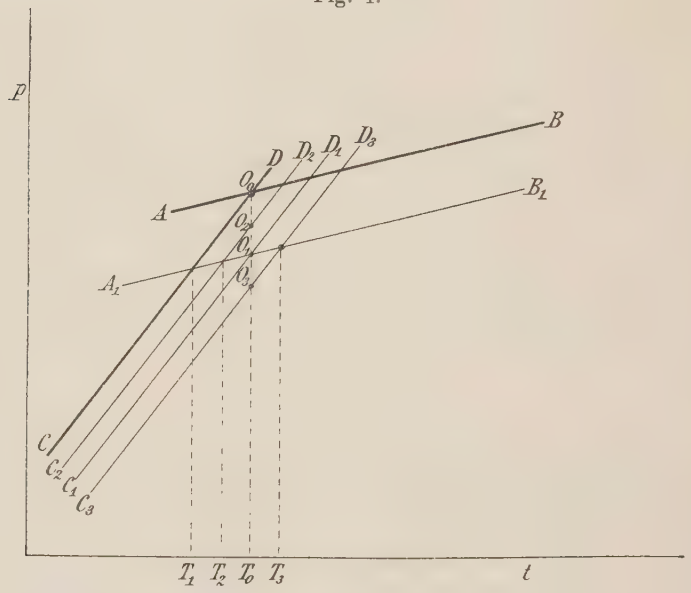
[1]) Gazz. chim. ital. 1889, 666.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 497.
[3]) Gazz. chim. ital. 1889, 144.

wird der Gefrierpunkt durch den Schnittpunkt von $A_1 B_1$ mit C D gegeben sein, also über T_1. Man erhält also eine Erniedrigung entsprechend der Formel

(1) $$\Delta_1 = T_0 - T_1.$$

Scheidet sich aber eine feste Lösung aus der flüssigen Lösung aus, so ist zu erwarten, dass auch jene einen kleineren Druck als das feste Lösungsmittel hat, dass $C_2 D_2$ die Tensionskurve der Ausscheidung ist. In einem solchen Falle ist leicht zu ersehen, dass der

Fig. 1.



Gefrierpunkt dem Schnittpunkt von $A_1 B_1$ und $C_2 D_2$, also einer Temperatur T_2 entspricht, die höher als T_1 ist. Die Erniedrigung beträgt also

$$\Delta_2 = T_0 - T_2, \text{ wobei } \Delta_2 < \Delta_1$$

was man auch gefunden hatte.

Man konnte auch ein augenscheinlich noch auffallenderes Verhalten voraussagen. Vorausgesetzt, dass die Dampfdruckkurve der festen Lösung ($C_3 D_3$) von jener des festen Lösungsmittels (C D) auch weiter entfernt sein kann, als die der flüssigen Lösung ($A_1 B_1$) von der des flüssigen Lösungsmittels (A B), ergab sich, dass der Schnitt-

punkt von $C_3 D_3$ mit $A_1 B_1$ einer Temperatur T_3 entspricht, welche höher ist als T_0. In diesem Falle ist die Erniedrigung

$$\Delta_3 = T_0 - T_3$$

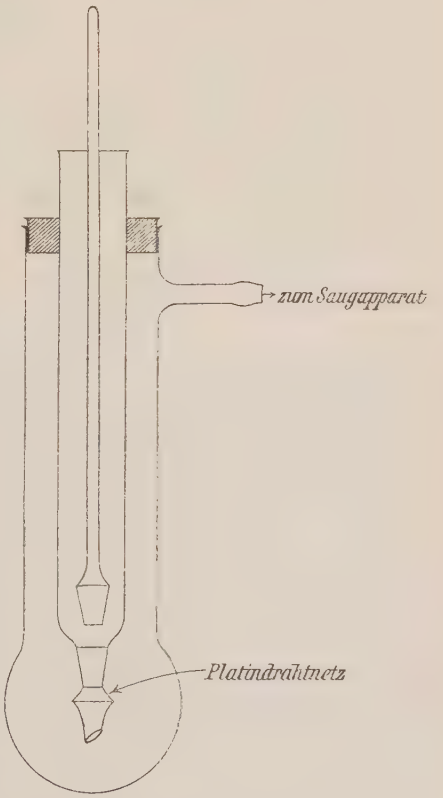
nicht nur kleiner als die normale, sondern sogar negativ. Das Hinzufügen eines fremden Stoffes hat den Gefrierpunkt erhöht.

Wir werden sehen, wie diese Voraussicht durch den Versuch bestätigt wurde; es sind jetzt von solchen Fällen ziemlich viele bekannt.

4. Experimenteller Beweis des Mitkrystallisierens zweier Körper.

Die Vermutung van't Hoffs gab Veranlassung zu einer grossen Reihe von Versuchen. Einerseits hoben einige Forscher, namentlich aus dem Laboratorium des Professors Ciamician, wie Magnanini, Garelli, Bruni u. a. eine grosse Anzahl von kryoskopischen Anomalien hervor, die durch die Konfigurations- und Konstitutionsähnlichkeit verursacht waren; andererseits versuchte man in einigen dieser Fälle direkt zu beweisen, dass der gelöste Körper mit dem Lösungsmittel krystallisiert. Die einfache Analyse der Ausscheidung ist nicht verlässlich, weil man die Krystalle nicht von der Mutterlauge befreien kann. Man wendet den Kunstgriff an, noch einen dritten Stoff von normalem kryoskopischen Verhalten zuzusetzen. Analysiert man jetzt, so kann man aus der Menge jenes dritten Stoffes die Menge der anhaftenden Mutterlauge berechnen und daraus ersehen, ob ein Teil des untersuchten Körpers in den Krystallen vorhanden ist. Sind die analytischen Methoden genau genug, so kann man auch die Konzentration der festen Lösungen mit

Fig. 2.



guter Annäherung berechnen. Diese Methode hat van Bijlert[1]) angegeben, der auch den geeigneten Apparat vorschlug, welchen wir mit einigen Verbesserungen hier beschreiben wollen.

In eine breite Eprouvette mit seitlichem Ansatzrohr steckt man durch einen gut schliessenden Pfropfen eine kleinere von besonderer Form. Diese trägt unten fein angeschliffen einen konischen Ansatz, der sich erweitert und dort ein feines Platinnetz eingeschmolzen enthält, welches als Filter dienen soll, und ist unten offen. In diese innere Eprouvette kommt ein Glasstab, dessen verdicktes Ende unten dicht abschliesst.

Der Vorgang ist jetzt fast selbstverständlich. Man schliesst durch den Glasstab, giesst die zu untersuchende Lösung ein und bringt das Ganze in ein geeignetes Bad, in welchem ein Teil ausfriert. Dann lüftet man den Glasstab und saugt ab, die Krystalle bleiben am Netz liegen, werden gesammelt und analysiert.

Die ursprünglichen Versuche von van Bijlert lieferten in einigen Fällen einen befriedigenden qualitativen Beweis, zeigten sich jedoch aus verschiedenen Gründen für andere Körperpaare als nicht ganz einwandfrei. Hier gaben dann Garelli und Ferratini[2]) und zwar für Indol in Naphthalin, für Karbazol in Phenanthren einen strengen direkten Beweis.

5. Quantitative Ergebnisse.

Nach diesen Betrachtungen und Untersuchungen rein qualitativer Natur ging man zu den quantitativen Verhältnissen über. Um diese abzuleiten, kehren wir zum Diagramm (Figur 1) zurück.

Wenn die Anwendung der Lösungsgesetze auf Mischkrystalle berechtigt ist, so muss eine gleiche Menge gelöster Substanz sowohl in der festen, wie in der flüssigen Lösung dieselbe Dampfdruckerniedrigung bewirken. Natürlich unter der Annahme, dass die Stoffe in beiden Aggregatzuständen dieselbe Molekulargrösse haben. Ist dies nicht der Fall, bildet der Körper in der einen der beiden Phasen n-mal so grosse Molekularaggregate als in der anderen, so muss die betreffende Erniedrigung n-mal kleiner werden; doch von diesem Falle sehen wir jetzt ab. Hat dann die feste Lösung, die auskrystallisiert, dieselbe Konzentration wie die flüssige, und ist also die Tensions-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 343.

[2]) Gazz. chim. ital. 1892, **2**, 245; 1893, **1**, 442.

erniedrigung für beide Phasen dieselbe, nämlich durch $O_0 O_1$ gegeben, so ist leicht aus der Figur zu ersehen, dass der Gefrierpunkt der Lösung identisch ist mit dem des Lösungsmittels.

In einem solchen Falle bleibt die Konzentration der flüssigen und der festen Lösung während des Ausfrierens oder Schmelzens gleich und unverändert, also wird auch die Temperatur während dieses Vorganges eine konstante bleiben, wie beim Schmelzen eines einheitlichen Stoffes. Bis jetzt ist nur ein Fall sicher bekannt, in welchem eine solche Erscheinung stattfindet, nämlich bei den Gemischen von r- und l-Kampferoxim, die von Adriani[1]) untersucht wurden. Diese beiden isomeren optischen Antipoden haben also einen identischen Schmelzpunkt, bilden bei dieser Temperatur keine racemische Verbindung, wohl aber Mischkrystalle, und die Schmelzpunkte von sämtlichen dieser Gemische sind gleich dem der beiden Bestandteile.

Wenn dagegen die auskrystallisierende feste Lösung eine von der flüssigen verschiedene Konzentration hat, so wird die Dampfdruckerniedrigung des festen Lösungsmittels, je nachdem jene feste Lösung eine verdünntere oder eine konzentriertere ist, gegeben sein durch die Grösse $O_0 O_2 < O_0 O_1$ oder durch $O_0 O_3 > O_0 O_1$. Der ersten Annahme entspricht eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, der zweiten eine Erhöhung. In diesen Fällen kann die Temperatur während des Ausfrierens nicht konstant bleiben, weil die Lösung immer reicher resp. ärmer an den gelösten Körpern wird, das Thermometer also in beiden Fällen stetig sinken muss.

Betrachten wir den ersten Fall näher und bezeichnen wir mit a_{fl} und a_f die Konzentrationen der flüssigen und der festen Lösung. Nach unserer Hypothese müssen die Tensionserniedrigungen diesen Grössen proportional sein. Also

$$\frac{O_0 O_1}{a_{fl}} = \frac{O_0 O_2}{a_f} \text{ und auch } = \frac{O_2 O_1}{a_{fl} - a_f}.$$

Andererseits ist aus der Figur leicht zu ersehen

$$\frac{T_0 - T_1}{O_0 O_1} = \frac{T_0 - T_2}{O_2 O_1}.$$

Wir setzen

$$T_0 - T_1 = \Delta_0; \quad T_0 - T_2 = \Delta_1.$$

Daraus folgt

$$\frac{\Delta_0}{a_{fl}} = \frac{\Delta_1}{a_{fl} - a_f}.$$

[1]) Amsterdam. Akad. 24. Juni 1899. Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 453.

Dasselbe gilt selbstverständlich auch für den Fall einer Schmelzpunktserhöhung.

Die Formel

$$\Delta = \frac{t\,a}{m} \tag{1}$$

ist in diesem Falle nicht anwendbar, an ihre Stelle tritt

$$\Delta_1 = \frac{t\,(a_{fl} - a_f)}{m}. \tag{2}$$

Je nachdem also a_{fl} grösser, gleich oder kleiner ist als a_f, ist Δ_1 positiv, Null oder negativ.

Bezeichnen wir jetzt mit $t_1 = \frac{\Delta_1 \cdot m}{a_{fl}}$ die Schmelzpunktsdepression, welche ein Grammmolekül in 100 g Lösungsmittel bewirkt, wenn feste Lösung sich bildet, und bleibt theoretisch

$$t = \frac{0{,}02 \cdot T^2}{w},$$

so können wir der Formel (2) die folgende Form geben

$$t_1 = t\left(1 - \frac{a_f}{a_{fl}}\right). \tag{3}$$

Diese Formel wurde zuerst von Beckmann[1]) gebraucht. Jedoch hatte sie dieser auf thermodynamischem Wege abgeleitet. Sie bietet uns ein Mittel zur Kontrolle der oben ausgeführten Theorie. Wir führen für Lösungen von zwei Körpern, die zusammen krystallisieren, zwei parallele Reihen von Versuchen aus: einerseits eine Reihe von kryoskopischen Beobachtungen, aus welchen wir eben durch die Formel (3) den Wert des Verteilungskoëffizienten $\alpha = \frac{a_f}{a_{fl}}$ berechnen können, andererseits bestimmen wir dieses Verhältnis direkt in mehreren Lösungen nach der oben beschriebenen Methode von van Bijlert.

Wir wollen hier die in den beststudierten Fällen erhaltenen Werte geben, die durch genaue analytische Arbeitsmethoden am besten zum Ziele führten. Es sind die folgenden Gemische: Jod in Benzol[2]), Tiophen in Benzol[3]) (Beckmann), Piperidin in Benzol[4]), Jodoform in Bromoform[5]) (Bruni).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 612.
[2]) Ebenda **17**, 120.
[3]) Ebenda **22**, 612.
[4]) Gazz. chim. ital. 1898, **1**, 259.
[5]) Ebenda 1898, **1**, 277.

I. Jod in Benzol.

a) Kryoskopische Bestimmungen:

a_{fl}	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-depression	α berechnet
0,914	0,129	35,8	0,325
2,24	0,313	35,5	0,33
4,27	0,601	35,8	0,325
7,665	1,068	35,4	0,335
		Statt Normal-wert = 53	Mittelwerte 0,33

b) Quantitative Bestimmungen:

a_{fl}	a_f	α gefunden
0,945	0,317	0,34
2,587	0,925	0,36
3,39	1,279	0,38
		Mittelwert 0,36

II. Thiophen in Benzol.

a) Kryoskopische Bestimmungen:

a_{fl}	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-depression	α berechnet
0,51	0,192	31,5	0,405
1,12	0,422	31,6	0,405
2,16	0,812	31,5	0,405
3,25	1,213	31,3	0,41
			Mittelwert 0,405

b) Quantitative Bestimmungen:

a_{fl}	a_f	α gefunden
1,22	0,48	0,395
2,28	0,99	0,435
2,87	1,29	0,45
3,42	1,49	0,44
4,50	1,87	0,415
6,44	2,66	0,415
11,20	4,38	0,39
		Mittelwert 0,42

III. Piperidin in Benzol.

a) Kryoskopische Bestimmungen:

a_{fl}	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-depression	α berechnet
0,2457	0,133	45,9	0,135
0,5092	0,285	47,6	0,11
0,7248	0,408	49,0	0,08
1,212	0,695	48,8	0,08
2,943	1,678	48,5	0,09
3,765	2,14	48,3	0,09
4,623	2,60	47,8	0,10
6,952	3,82	46,7	0,12
			Mittelwert 0,10

b) Quantitative Bestimmungen:

a_{fl}	a_f	α gefunden
0,553	0,0721	0,13
1,37	0,155	0,11
1,43	0,172	0,12
2,50	0,216	0,09
3,21	0,313	0,10
4,20	0,499	0,12
4,68	0,615	0,13
		Mittelwert 0,115

IV. Jodoform in Bromoform.

a) Kryoskopische Bestimmungen:

a_{fl}	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulare Depression	α berechnet
0,2214	0,053	94,3	0,355
0,4269	0,103	95,1	0,34
0,5443	0,135	97,7	0,32
0,8282	0,198	94,2	0,345
1,487	0,355	94,1	0,35
1,744	0,425	96,0	0,335
3,491	0,82	92,5	0,36
		Statt Normal-wert = 144,0	Mittelwert 0,345

b) Quantitative Bestimmungen:

a_{fl}	a_f	α gefunden
1,972	0,685	0,35
2,203	0,805	0,37
		Mittelwert 0,36

Man sieht, dass die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten der Verteilungskoëffizienten eine sehr befriedigende ist. Diese Versuche bildeten in der Folge die entscheidende und glänzende Bestätigung der Theorie der festen Lösungen. Andere quantitative Versuche, bei welchen aber die ungenügenden Analysenmethoden eine genaue Berechnung nicht gestatteten, dienten nur zur direkten Feststellung der Bildung von festen Lösungen. Ich meine die Lösung von Salicylsäure in Benzoësäure[1]) (Garelli), von Benzol in Phenol[2]) (Bruni).

Etwas kompliziert, aber lehrreich ist das von Garelli ausgeführte eingehende Studium der verdünnten festen Lösungen von Phenol in Benzol[3]). In der That sind hier die analytischen Methoden sehr genau und gestatten eine ziemlich scharfe Berechnung der Verteilungskoëffizienten.

Aber zu der Anomalie, welche von der Bildung der festen Lösung herrührt, kommt auch noch jene Anomalie hinzu, die bekanntlich hydroxylierte Körper zeigen, wenn man sie in Kohlenwasserstoffen löst. Wir geben in den folgenden Tabellen die Werte von den kryoskopischen Versuchen für Phenol in Benzol[4]) im Vergleich mit den ebullioskopischen Methoden[5]), und die kryoskopischen Bestimmungen für Lösungen von Phenol in p-Xylol[6]).

Phenol in Benzol				Phenol in p-Xylol	
Kryosk. Methode		Ebullioskop. Methode		Krioskop. Methode	
Konzentrat.	Mol.-Gew.	Konzentrat.	Mol.-Gew.	Konzentrat.	Mol.-Gew.
1,199	153	1,437	108	1,251	98
2,481	161	2,554	110	2,765	107
3,970	168	4,709	112	4,874	120
7,930	188			6,813	129
		$C_6H_6O = 94$		9,759	147

[1]) Gazz. chim. ital. 1896, **1**, 61.
[2]) Gazz. chim. ital. 1898, **1**, 249.
[3]) Gazz. chim. ital. 1896, **2**, 107.
[4]) Paternò, Gazz. chim. ital. 1889, 648.
[5]) Baroni, ebenda 1894, **2**, 204.
[6]) Paternò, ebenda 1893, **2**, 288.

Man sieht, dass in den Werten der ersten Reihe die Anomalie in den gefundenen Molekulargewichten eine viel grössere ist als in den beiden anderen, weil sich in diesen keine feste Lösung bildet und somit nur die Abweichung durch Polymerisation übrig bleibt.

Wenn wir jetzt, wie ich vorgeschlagen habe[1]), die gefundenen Werte korrigieren nach der Formel

$$(4) \qquad m_{korr} = m_{gef}\left(1 - \frac{a_f}{a_{fl}}\right),$$

die sich sehr einfach aus (3) ergibt, so erhalten wir folgende Tabelle:

Konzentr.	Gefundenes Mol.-Gew.	Korrigiertes Mol.-Gew.
1,199	153	100
2,481	161	109
3,970	168	118
7.930	188	148

Aus dieser ist zu ersehen, dass die Unregelmässigkeiten der Grössenordnung nach vergleichbar werden mit den Anomalien der beiden anderen Reihen.

6. Molekulargrösse der Körper im festen Zustande.

Eine wichtige Folgerung der obigen Ausführungen besteht darin, dass sie dazu dienen können, uns eine Vorstellung von der Molekulargrösse der Körper im festen Zustande zu geben. Es ist bekannt, dass nach dem Gesetz von Berthelot und Nernst der Verteilungskoëffizient eines Stoffes zwischen zwei Phasen für alle Konzentrationen konstant bleibt, wenn sein Molekül in beiden gleich gross ist. Dass also

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{konstant},$$

wo a_1 und a_2 die Konzentrationen der Körper in den beiden Phasen sind. Wenn dagegen der Stoff in der zweiten Phase ein „n"-mal so grosses Molekulargewicht hat, so stimmt die Gleichung nicht mehr und muss in folgender Weise verändert werden:

$$\frac{a_1}{\sqrt[n]{a_2}} = \text{konstant}.$$

[1]) Gazz. chim. ital. 1898. **1**, 250.

Aus der Thatsache nun, dass in sämtlichen bisher angeführten Versuchen und auch für viele ternäre Systeme, die wir später erörtern werden, der Verteilungskoëffizient innerhalb der Grenze der Versuchsfehler gleich bleibt, geht hervor, dass die betreffenden Stoffe in den Mischkrystallen dieselben Molekulargewichte haben wie in den flüssigen Lösungen.

Entgegen der oftmals erörterten Vermutung, dass der feste Zustand in der Bildung von sehr komplexen Molekularaggregaten besteht, sind also die festen Körper im allgemeinen im monomolekularen Zustand.

7. Konzentrierte feste Lösungen. Anwendung der Phasenlehre.

Bisher haben wir uns mit der Bildung von Mischkrystallen aus verdünnten Lösungen beschäftigt. Wir wollen die Frage jetzt in etwas allgemeinerer Weise studieren und das Gleichgewicht zwischen festen und flüssigen Lösungen von beliebiger Konzentration betrachten. Wir verwenden ein Diagramm (Fig. 3), wo die Temperatur als Ordinate und als Abscisse die Konzentration in 100 Teilen der Lösung von 100 A bis 100 B aufzutragen ist. A und B sind die beiden Stoffe, deren Schmelzpunkte T_A und T_B sind ($T_A < T_B$).

Denken wir uns flüssige Gemische der beiden Bestandteile in sämtlichen Verhältnissen und fragen wir, bei welcher Temperatur und was für Krystalle sich ausscheiden werden? Ein vollständiges Studium solcher heterogener Gleichgewichte kann am besten auf Grund der Phasenlehre von J. Willard Gibbs ausgeführt werden. Diese ist namentlich in letzter Zeit genugsam bekannt worden und würde hier ihre Darlegung zu weit führen. Ich verweise auf mehrere Ausführungen über diese Theorie [1]).

Die Phasenlehre wurde in diesem Studiengebiet gleichzeitig und unabhängig von mir [2]) und von H. W. Bakhuis Roozeboom [3]) angewendet.

Wenn die beiden Körper nicht zusammen krystallisieren, dann

---

[1]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien (deutsch von W. Ostwald), Leipzig 1892; Meyerhoffer, Die Phasenregel, Leipzig u. Wien 1893; W. D. Bancroft, The Phase Rule, Ithaca 1897.

[2]) Rend. Accad. Lincei 1898, **2**, 138, 347 (Sitz. 4. September und 18. Dezember 1898).

[3]) Akadem. Wiss. Amsterdam (Sitz. 24. September 1898), Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 385.

wird man, sowohl von reinem A als auch von B ausgehend, wenn man immer mehr und mehr von dem anderen Bestandteil hinzufügt, zwei absteigende Erstarrungskurven erhalten. Die Gemische, die den Punkten dieser entsprechen, sind aus drei Phasen gebildet, die stabil nebeneinander existieren können, nämlich A oder B im festen Zustande, die flüssige Lösung und der Dampf. Diese Gemische sind nach der Gibbsschen Regel in vollständigem Gleichgewicht, in dem Sinne, dass jeder Temperatur eine bestimmte Konzentration der Lösung entspricht und umgekehrt. Der Punkt C, „kryohydratische Punkt", in welchem sich die beiden Kurven schneiden, bezeichnet das Gemisch, wo beide feste Körper in Berührung mit Lösung und Dampf bestehen können. Ein solcher multipler Punkt stellt uns ein invariantes Gemisch dar, derart, dass er nur für eine einzige Konzentration und bei einer einzigen Temperatur möglich ist, und welcher in einem derartigen binären System nur dann realisiert werden kann, wenn vier Phasen koexistieren.

In welcher Weise ändern sich die Verhältnisse, wenn die beiden Körper miteinander krystallisieren? Man muss zwei Fundamentalfälle unterscheiden.

Erster Hauptfall: A und B erstarren aus ihren reinen Schmelzen in Krystallen derselben Natur. Dies ist der allgemeine Fall der isomorphen Körper.

Zweiter Hauptfall: Die beiden Substanzen erstarren im reinen Zustand in verschiedener Form, A in der Form α, B in der Form β. Jedoch kann A in Mischkrystallen auch in der Form β auftreten und analog B in der Form α. Dies ist die Erscheinung des sogenannten Isodimorphismus.

8. Bildung von Mischkrystallen zwischen isomorphen Stoffen.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall. Aus allen flüssigen Gemischen erstarren die Körper in derselben Krystallform. Hier gibt es zwei Unterfälle, je nachdem A und B in allen Verhältnissen zusammen krystallisieren oder nicht.

A. Die Mischkrystalle bilden eine ununterbrochene Reihe.

In einem solchen System kann man nur eine einzige feste Phase bekommen, also niemals mehr als drei Phasen: Mischkrystalle, Lösung und Dampf. Wir können also kein invariantes System erhalten und

die Kurve wird eine kontinuierliche sein ohne Knicke oder multiple Punkte. Es sind drei verschiedene Typen denkbar.

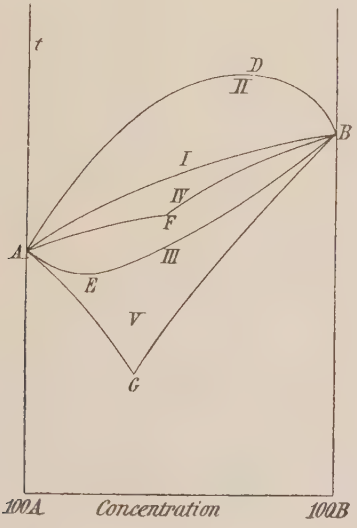
I. Die Kurve liegt ganz zwischen A und B (Fig. 3 I).

II. Sie weist ein Maximum auf (Fig. 3 II).

III. Sie weist ein Minimum auf (Fig. 3 III).

Alle diese sind thatsächlich auch bekannt. Der Typus I ist durch eine grosse Reihe von isomorphen Gemischen gegeben. In einigen dieser Fälle, und zwar im allgemeinen dann, wenn die Schmelzpunkte der beiden Bestandteile sehr weit voneinander abstehen, liegt die Kurve oberhalb der geraden Verbindungslinie A B. Gemische dieser Art sind:

Fig. 3.



Phenanthren und Carbazol,

Phenanthren und Anthracen (Garelli)[1],

Naphtalin und Dihydronaphtalin,

Chlor- und Bromzimtaldehyd (Küster)[2].

Für die andere Art dieser Gemische liegt die Erstarrungskurve unter der Geraden A B oder fällt zufällig mit dieser zusammen. Dies trifft zu bei:

Naphtalin und β-Naphtol,

Trichlor- und Tribromacetamid,

[1]) Gazz. chim. ital. 1894, 2, 263.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 589, 592.

Pentachlormonobrom- und Hexachlor-α-Keto-γ-R-Penten,
m-Chlor- und m-Bromnitrobenzol (Küster)[1]),
Carbazol und Anthracen (Garelli)[2]),
Dibenzyl und Stilben (Garelli und Calzolari)[3]),
Azobenzol und Stilben,
p-Chlorbrom- und p-Dibrombenzol (Bruni und Gorni)[4]).

Der Typus II, bei welchem die Kurve ein Maximum aufweist ist weit seltener. Er scheint neuerdings bei den Gemischen von

r- und l-Carvoxim (Roozeboom und Adriani)[5])

konstatiert worden zu sein. Diese optischen Antipoden, die beide bei 72° schmelzen, bilden nach den genannten Autoren statt einer racemischen Verbindung Mischkrystalle. Die Kurve, die der Natur der Bestandteile nach eine symmetrische sein muss, weist bei 91,4° ein Maximum auf.

Vom Typus III war bis in die letzte Zeit nur ein einziger Fall bekannt, nämlich das Körperpaar

Diacetylchlor- und Diacetylbromhydrochinon (Küster)[6]).

Neuerdings wurden aber mehrere Fälle gefunden und studiert:

Quecksilberbromid und -jodid (Roozeboom und Reinders)[7]),
p-Dichlor- und p-Dibrombenzol,
p-Dichlor- und p-Chlorbrombenzol,
Bernsteinsäure- und Fumarsäuredimethylester,
Dibenzyl und Azobenzol (Bruni und Gorni)[8]).

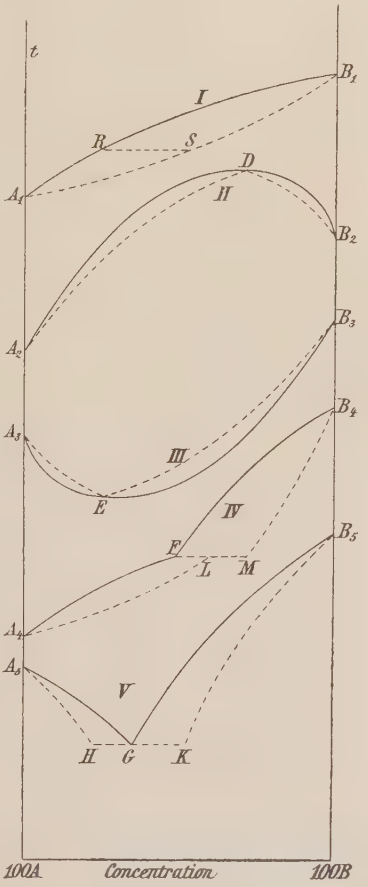
Neben den beschriebenen Kurven, die uns angeben, bei welcher Temperatur die einzelnen flüssigen Gemische mit dem Ausscheiden der Krystalle beginnen, sind noch die diesen koordinierten Kurven von Interesse, die nun die Zusammensetzung der festen Lösungen bezeichnen, welche aus jenen auskrystallisieren. Wenn die Mischkrystalle eine ununterbrochene Reihe bilden, müssen auch diese Kurven kontinuierlich sein. Was die gegenwärtige Lage dieser beiden Kurvenarten anbelangt, so ist diese Bestimmung leicht, wenn wir uns der Grundsätze erinnern, die wir in dem Kapitel über verdünnte fest

---

[1]) Ebenda **5**, 602; **8**, 581.
[2]) Gazz. chim. ital. 1894, **2**, 263.
[3]) Gazz. chim. ital. 1899, **2**, 263.
[4]) Gazz. chim. ital. 1900, **1**, 80; **2**, 127.
[5]) Amsterdam Akad. 28. Oktober 1899.
[6]) Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 597.
[7]) Ebenda **32**, 494.
[8]) Gazz. chim. ital. 1900, **1**, 80; **2**, 127.

Lösungen aufgestellt haben. „Die Mischkrystalle sind immer an jenem Körper reicher als die Lösung, der eine Gefrierpunktserhöhung hervorruft, und ärmer an dem, der eine Erniedrigung bewirkt." An der Hand dieses Grundsatzes kann man ohne weiteres die Fig. 4 I, II, III, verstehen, wo die voll ausgezogenen Linien die Zusammensetzung der flüssigen, die gestrichelten die der festen Lösung angeben. Die Punkte der beiden sind einander derart zugeordnet, dass eine flüssige Lösung, z. B. R, Mischkrystalle ausscheidet, die dem Punkte S entsprechen. Diese Verhältnisse können auch abgeleitet werden, ohne den Grundsatz der verdünnten Lösungen zu gebrauchen, wie es von B. Roozeboom[1]) auf einem ganz unabhängigen thermodynamischen Wege geschehen ist.

Fig. 4.



An dem Maximum- und Minimumpunkt der Typen II und III muss die flüssige und die feste Lösung dieselbe Zusammensetzung haben, und während ihrer Schmelzung und Erstarrung bleibt die Temperatur konstant, was ausschliesslich dort geschieht.

B. Die Mischkrystalle können sich nicht in allen Verhältnissen bilden.

Gehen wir beispielsweise von A aus, so können sich feste Lösungen von B in diesem nur bis zu einer gewissen Konzentration bilden und umgekehrt, ein ganz analoger Fall wie bei flüssigen zwischen Wasser und Aether.

Die beiden Kurven, welche von den Schmelzpunkten der beiden Bestandteile ausgehen, werden sich in einem multiplen Punkt schneiden, in dem das vierphasige, invariante System stabil ist: die beiden gegenseitig gesättigten festen Lösungen, die flüssige Lösung und der Dampf.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 385.

Man kann sich auch hier zwei verschiedene Typen IV und V denken, Fig. 3 und 4, je nachdem der multiple Punkt zwischen A und B liegt oder unter diesen. Die Form und die gegenseitige Lage der Kurven, die die Zusammensetzung der festen und der flüssigen Lösung zeigen, ist leicht aus der Figur zu entnehmen. Hier ist F bezw. G der multiple Punkt mit den oben genannten vier Phasen, L und M resp. H und K bezeichnen uns die Zusammensetzung von den entsprechenden Grenzmischkrystallen. Wieder sind beide Typen thatsächlich möglich. Ein Beispiel für den Fall 4 IV sind:

Natrium- und Silbernitrat (Hissink)[1],

für den Fall 4 V:

Kalium- und Thalliumnitrat (van Eyk)[2].

9. Bildung von Mischkrystallen zwischen isodimorphen Körpern.

Gehen wir jetzt zu dem zweiten Hauptfall über: die beiden Substanzen haben im reinen Zustand verschiedene Krystallform. Die Mischkrystalle werden die eine oder die andere Form haben, je nachdem A oder B vorherrscht. Wir werden auch hier einen multiplen Punkt erreichen, dort wo die Ausscheidung der einen Art von Krystallen aufhört und die der anderen beginnt. Dieser Punkt kann wieder zwischen den Schmelzpunkten der Bestandteile oder unter denselben liegen.

Abgesehen von der Krystallform werden wir hier ganz identische Vorgänge wie bei den Typen 4 IV und 4 V wiederfinden. Von den ersteren hat man ein Beispiel in dem Gemisch:

Phenylpropionsäure und Zimtsäure (Bruni und Gorni)[3],

die eine ganz verschiedene Krystallform haben und wo doch der Erstarrungspunkt der Gemenge ganz innerhalb der beiden Endpunkte liegt.

Der zweite Typus 4 V ist vertreten durch Kalium- und Natriumnitrat (Hissink)[4]. Und wahrscheinlich gehören ihm auch eine grosse Zahl organischer Körper an, die nicht isomorph sind und doch feste Lösungen bilden. Wir werden später darauf zurückkommen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 537.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 430.
[3]) Gazz. chim. ital. 1900, **1**, 80; **2**, 127.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 537.

10. Umwandlungserscheinungen bei Mischkrystallen.

Nachdem wir das Gleichgewicht von Mischkrystallen mit flüssigen Lösungen behandelt haben, sind jetzt noch andere mögliche Gleichgewichte zu studieren.

Wir wissen, dass Körper, die die Erscheinung des Dimorphismus zeigen, in zwei verschiedenen Formen krystallisieren können, deren eine oberhalb, deren andere unterhalb einer gewissen Temperatur stabil ist. Der Umwandlungspunkt liegt unterhalb des Gefrierpunktes.

Dieser Umwandlungspunkt wird durch den Zusatz zusammen krystallisierender Stoffe verändert, und bietet diese Erscheinung eine strenge Analogie zur Erniedrigung des Gefrierpunktes flüssiger Lösungen. Dies haben zuerst Bellati und Lussana[1]) bei Mischkrystallen von Salpeter mit anderen Nitraten gefunden.

Denken wir uns nun, dass die beiden Körper, die unsere Gemische bilden, in zwei Formen α und β krystallisieren können, dass für beide α die stabile Form bei höherer Temperatur sei, so werden sich aus ihrer Schmelze nur „α"-Krystalle ausscheiden können. Natürlich sehen wir hier, wie überhaupt in dieser Arbeit von labilen Gleichgewichten ab.

Nun werden die beiden Körper auch Mischkrystalle beider Formen bilden können, und es wird wieder eine bestimmte Umwandlungstemperatur vorhanden sein, bei welcher die Form α in β übergeht und umgekehrt. Im allgemeinen werden sich Mischkrystalle α von beliebiger Zusammensetzung nicht in β-Mischkrystalle von derselben Zusammensetzung umwandeln. Auch hier kann man wie bei den Erstarrungserscheinungen ableiten, dass die festen Lösungen β, die bei niedriger Temperatur stabil sind, an jenem Körper reicher als die α-Lösungen sein müssen, der eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur bewirkt.

Wir können auch hier die Verhältnisse durch ein Diagramm wie in den Fig. 3 und 4 veranschaulichen, wo Gestalt und gegenseitige Lage der Umwandlungskurven aus der Phasenlehre nach ganz analogen Grundsätzen abzuleiten sind, wie wir sie für die Erstarrungskurve aufzeigten. Wenn beispielsweise die Mischkrystalle α eine ununterbrochene Reihe bilden, werden wir auch hier Kurventypen wiederfinden, die mit den früheren identisch sind. Der Verlauf der Vorgänge kann also

[1]) Atti del R. Instituto Veneto 1891, 495.

auch für solche Kurvensysteme ohne weiteres aus 4 I, II, III abgeleitet werden, mit der Variation, dass die voll ausgezogenen Linien jetzt die Zusammensetzung der α-Mischkrystalle geben, während sich die gestrichelten auf die β-Form beziehen.

Kurven vom Typus 4 I findet man bei Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und -jodid (Roozeboom und Reinders)[1]).

Neben diesem verhältnismässig einfachen Fall kann man sich eine bedeutende Anzahl von komplizierteren Systemen denken, so wenn beide Formen der Mischkrystalle nur unterbrochene Reihen bilden, wenn nur einer der beiden Bestandteile dimorph ist, ferner wenn sich schon aus der Schmelze zweierlei Krystalle bilden können. Die Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen werden komplizierter und die betreffenden Kurvensysteme werden sich mannigfaltig schneiden. Noch verwickelter werden die Verhältnisse, wenn sich in dem Gebiet der Erstarrungs- und Umwandlungstemperaturen auch bestimmte Additionsverbindungen der beiden Bestandteile bilden können. Bakhuis Roozeboom hat eine theoretische Betrachtung[2]) über diese Fragen veröffentlicht, und es werden in seinem Laboratorium noch eingehende Experimentalversuche darüber ausgeführt. Die Erklärung solcher einzelner Fälle würde uns zu weit führen; ich verweise auf die Originalarbeiten. Allerdings ist es nicht schwer, auf Grund der schon festgestellten Grundsätze in solchen Fällen den Verlauf der Vorgänge abzuleiten. So verwickelte Erscheinungen bieten nicht, wie man glauben könnte, ein allein theoretisches Interesse, sie haben auch praktische Bedeutung, weil aus neuesten Untersuchungen hervorgeht, dass solche auch bei der Erstarrung von vielen wichtigen metallischen Legierungen auftreten[3]) und für deren physikalische Eigenschaften stark massgebend sind.

11. Gleichgewichte zwischen gasförmigen und festen Lösungen.

Wir können uns jetzt die Frage stellen: wie werden sich die Gleichgewichte zwischen fester Lösung und dampfförmiger Phase entwickeln, oder mit anderen Worten, welches wird der Dampfdruck der Mischkrystalle sein? Dieses Problem wurde bis jetzt sehr wenig

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 494.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 413.
[3]) Vergl. u. a. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 437.

studiert, weil die Mischkrystalle im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz geringe Tension haben.

Neuerdings hat Roozeboom[1]) einige theoretische vorläufige Betrachtungen mitgeteilt und Hollmann[2]) Versuche über den Dampfdruck von Mischkrystallen einiger Salzhydrate ausgeführt.

Roozeboom leitet aus der Phasenlehre ab, dass für eine bestimmte Temperatur, die unter dem Erstarrungsgebiet liegt, die Dampfdruckkurve eine kontinuierliche sein muss, wenn die festen Lösungen eine ununterbrochene Reihe bilden, was leicht zu verstehen ist. Diese Kurve kann entweder zwischen den beiden Tensionen der Bestandteile liegen oder ein Maximum oder ein Minimum aufweisen.

Die Gemische, mit welchen sich Hollmann beschäftigte, gehören eigentlich mehr den ternären Systemen an und es scheint jedenfalls nicht möglich, aus einzelnen Fällen allgemeine Schlüsse zu ziehen. Wir wollen aber hier bemerken, dass er für verdünnte feste Lösungen fand: jeder der beiden Bestandteile erniedrigt den Dampfdruck des anderen, wie es die folgende Tabelle zeigt.

Molekularprozente		Dampfdruck
$K_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 24H_2O$	$K_2SO_4Al_2(SO_4)_324H_2O$	in mm Hg
0,0	100,0	2,0
4,0	96,0	1,7
7,8	92,2	1,5
100,0	0,0	10,9
98,2	1,8	9,9
89,0	11,0	8,1
$ZnSO_4 . 7H_2O$	$MgSO_4 . 7H_2O$	
0,0	100,0	8,0
9,9	90,1	7,8
100,0	0,0	10,5
88,8	11,2	9,9
$CuSO_4 . 5H_2O$	$MnSO_4 . 5H_2O$	
0,0	100,0	13,4
2,2	97,8	12,7
6,1	93,9	12,0
100,0	0,0	5,8
96,4	3,6	4,0
92,0	8,0	3,7

[1]) Archives Neerlandaises, „Lorentz Band“.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 193.

Molekularprozente		Dampfdruck
$K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 . 24H_2O$	$K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$	in mm Hg
0,0	100,0	2,0
2,3	97,7	1,7
100,0	0,0	13,2
95,3	4,7	10,2
87,4	12,6	6,8

Schon van'tHoff hatte in seiner Grundabhandlung hervorgehoben, dass nach älteren Beobachtungen von H. v. Hauer die isomorphen Gemische einiger Salze, die Neigung zum Verwittern zeigen, dies mit einer erheblich kleineren Geschwindigkeit thun als jeder der Bestandteile. — Man dürfte aber aus den entgegengesetzten Erscheinungen nicht darauf schliessen, dass die Gesetze der Lösungen überhaupt nicht auf Mischkrystalle anwendbar sind. Thatsächlich gilt das Gesetz der Dampfdruckverminderung eines Lösungsmittels durch den gelösten Körper nur dann, wenn die Tension des letzteren einen geringfügigen Wert hat dem des Lösungsmittels gegenüber. Dies trifft bei festen Lösungen viel seltener zu als bei flüssigen, weil im allgemeinen Mischkrystalle aus isomorphen Körpern gebildet werden, die von analoger chemischer Natur sind und deren Tensionen nur wenig verschieden, jedenfalls aber von derselben Grössenordnung sind.

12. Bildung von Mischkrystallen aus ternären Systemen.

Betrachten wir kurz die Gleichgewichte ternärer Systeme, in welchen sich feste Lösungen bilden können. Solche wurden bis jetzt theoretisch und experimentell nur wenig studiert. Einen theoretischen Ueberblick habe ich bereits anderweitig gegeben [1]). Wir wählten hier ein Diagramm in Form eines gleichseitigen Dreiecks.

Jeder Punkt innerhalb desselben entspricht einer Lösung, deren Gehalt an jedem der drei Bestandteile proportional ist seiner Entfernung von der betreffenden Seite. Die drei Eckpunkte entsprechen den reinen Bestandteilen, die Seitenlinien den binären Systemen. Ueber diesem Diagramm nehmen wir noch normal zur Zeichenfläche die Temperaturachse an. So bekommen wir ein dreiseitiges Prisma, innerhalb dessen die Erstarrungspunkte aller denkbaren Gemische eine beliebige Fläche oder ein Flächensystem im Raume bilden.

Im denkbar einfachsten Falle sind die drei Körper isomorph und

[1]) Rendic. Accad. Lincei 1900, **2**, 232.

geben Mischkrystalle von allen Verhältnissen. Dann kann nur eine feste Phase auftreten und deshalb liegen alle Erstarrungspunkte auf einer einzigen, kontinuierlichen Fläche. Diese kann entweder ganz zwischen den Endtemperaturen liegen oder ein Minimum aufweisen. — Das letztere wurde experimentell gefunden bei den Gemischen von p-Dichlor-, p-Chlorbrom- und p-Dibrombenzol (Bruni und Gorni[1]), welche Körper bei 52,5°, 68° respektive 85° schmelzen, und deren Gemische eine Erstarrungsfläche mit einer Minimumzone in der Nähe der Dichlorbenzolkante zeigen.

Neben diesem Falle sind andere zu berücksichtigen, wo nur zwei der Bestandteile Mischkrystalle miteinander bilden. Der dritte Stoff dient allein als Lösungsmittel oder verbindet sich additiv mit den beiden anderen, wo natürlich wieder die Additionsverbindungen ihrerseits isomorph sein können. Solche Fälle kommen sehr häufig vor, nämlich dann, wenn zwei isomorphe Salze in Wasser gelöst sind und beide mit diesem wieder isomorphe Hydrate bilden.

Die ersten theoretischen Betrachtungen über diesen Fall, sowie auch die ersten experimentellen Untersuchungen hat B. Roozeboom ausgeführt bezüglich der Löslichkeit isomorpher Salze, nämlich des Kalium- und Thalliumchlorats in Wasser[2]); dann Stortenbecker[3]), eben über die Löslichkeit der Mischkrystalle von Hydraten, und der Verfasser bezüglich der kryohydratischen Erscheinungen in gemeinschaftlichen Lösungen isomorpher Körper, nämlich

Zink- und Magnesiumsulfat in Wasser[4]);
Phenanthren und Carbazol in Benzol,
Naphtalin und β-Naphtol in Benzol[5]).

Wichtige Arbeiten hat hier Fock[6]) geliefert, indem er sich mit der Frage nach dem Verhältnis der beiden Salze in der flüssigen Lösung und in den sich ausscheidenden Mischkrystallen befasste. Er fand, dass die Mischkrystalle mehrerer Salzpaare eine unterbrochene Reihe bilden, zum Beispiel die wässerigen Lösungen von

Kalium- und Ammoniumchlorid,
Kalium- und Ammoniumbromid;

---

[1]) Rendic. Accad. Lincei 1900, **2**, 326.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 504, 531.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 643; **22**, 60; **34**, 108.
[4]) Gazz. chim. ital. 1897, **1**, 549.
[5]) Ebenda 1898, **2**, 522.
[6]) Zeitschr. f. Krystall. **28**, 337.

dass andere dagegen in allen Verhältnissen zusammen krystallisieren:

Kalium- und Thalliumalaune,
Kalium- und Ammoniumkupfersulfat u. a.

Die Gleichgewichtsverhältnisse sind hier durch den Umstand kompliziert, dass Salze in wässeriger Lösung ionisiert sind. Man kann auch, wie schon erwähnt, aus den Werten der Verteilungskoëffizienten zwischen fester und flüssiger Phase ableiten, dass sich die festen Körper wahrscheinlich in monomolekularem Zustand befinden.

13. Bildungswärme der Mischkrystalle.

Sind die Mischkrystalle wirklich als Lösungen zu betrachten, so ist zu erwarten, dass ihre Bildung von einer Aenderung der Gesamtenergie des Systems begleitet ist. Da nach Retgers bei der Bildung von Mischkrystallen (wenigstens zwischen streng isomorphen Stoffen) weder merkbare Kontraktionen noch Dilatationen auftreten, so muss jene Aenderung vollständig in der Wärmetönung ihren Ausdruck finden. Ein direkter Beweis dessen fehlte jedoch. Neuerdings aber hat ihn Sommerfeld[1]) geliefert. Er bestimmte einerseits die Lösungswärme eines Mischkrystalles von zwei Salzen im Wasser, andererseits die eines mechanischen Gemenges der beiden von gleicher Zusammensetzung. Er fand merkliche Differenzen zwischen den beiden Werten und zwar bald positive, bald negative. Diese Differenzen entsprechen der Bildungswärme der Mischkrystalle, der Mischungs- oder Lösungswärme im festen Zustand.

II. Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution der Körper, ihrer Krystallform und ihrer Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden.

Die in dem ersten Teile erörterten Grundsätze für die Gleichgewichte zwischen fester Lösung und den übrigen Phasen sind von der chemischen Beschaffenheit und der Krystallform der Körper ganz unabhängig.

Bei Ableitung der Gesetze haben wir ja thatsächlich von allen Eigenschaften abgesehen, uns also nicht um die eventuellen Beziehungen gekümmert zwischen chemischer Konstitution, Krystallform und Fähig-

[1]) Dissertation Göttingen 1900. Neues Jahrb. f. Miner. 1900, 2.

keit, Mischkrystalle zu bilden. Jetzt werden wir uns mit diesen Fragen beschäftigen.

Für dieses grosse und komplexe Problem werden wir natürlich nicht genaue, mathematische Sätze formulieren können, denn wir können uns hier nicht auf so strenge Grundsätze stützen, wie dies für die Theorie der Lösungen die thermodynamischen Sätze sind.

Wir müssen uns also mit der Aufstellung empirischer Regeln begnügen, die eine Anzahl von Beobachtungsthatsachen umfassen und uns gestatten, in analogen Fällen Wahrscheinlichkeitsschlüsse zu ziehen.

Dass Regelmässigkeiten zwischen den drei oben genannten Eigenschaften des Stoffes bestehen müssen, ist schon aus einer recht summarischen Betrachtung des vorliegenden Materials zu ersehen. Wohl gibt es auch einige Fälle der Bildung von festen Lösungen aus Körpern, für welche man eine Aehnlichkeit in der chemischen Konstitution oder in der Krystallform vergeblich suchen würde, z. B. für Jod und Benzol, oder für Chlorammonium und Eisenchlorid.

Jedoch sind solche Fälle, die man zufällige nennen könnte, äusserst selten.

1. Beziehungen zwischen Krystallform und Mischbarkeit im festen Zustand.

Die Frage nach den Beziehungen zwischen der Krystallform der Körper und ihrer Fähigkeit, zusammen zu krystallisieren, wurde seit der Entdeckung von Mitscherlich vielfach von Krystallographen studiert. Dass blosse Aehnlichkeit und selbst Identität der Krystallformen nicht genügt, wurde sofort erkannt.

Fälle von zufälligem, bloss geometrischem Isomorphismus oder, wie es genannt wurde, Isogonismus sind nicht sehr selten. So müsste man z. B. alle Körper, die in Würfeln oder Oktaëdern auftreten, in diesem Sinne isomorph nennen. Sie wurden aber niemals als wirklich isomorph angesprochen.

Ueber Bedeutung und Tragweite des Begriffes „Isomorphismus" fanden und finden vielfach Diskussionen zwischen Mineralogen statt, in welche wir uns nicht einmengen wollen.

Ueber einen Punkt aber sind alle einig: unentbehrlich und massgebend ist für jenen Begriff die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden.

Isomorphe Körper nennen wir aber Körper, die neben einem gewissen Grad von Aehnlichkeit in Konstitution und Krystallform sich

im krystallinischen Zustand mischen können, feste Lösungen bilden. Von dem Massstab der chemischen Aehnlichkeit werden wir später sprechen.

Was die Formähnlichkeit betrifft, so kann diese innerhalb recht weiter Grenzen schwanken. Die vollständige Identität der geometrischen Gestalten zweier Körper ist selten. Es kommt dies nur bei Körpern des regulären Systems vor, das typische und bestbekannte Beispiel ist die Reihe der Alaune. Für sämtliche andere Systeme kommt die absolute Formidentität nicht mehr vor, nur eine mehr oder weniger ausgeprägte Analogie in dem Achsenverhältnis und den Winkelwerten.

Man könnte mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vermuten, dass die Grösse der Uebereinstimmung in den eben erwähnten Zahlenwerten einen entscheidenden Einfluss auf die Thatsache hat, ob die Substanzen in allen Verhältnissen zusammen krystallisieren oder nur zwischen bestimmten Grenzen. Doch scheint dies keineswegs der Fall zu sein. Während z. B. Körper wie Kalium- und Ammoniumchlorid, die beide regulär plagioëdrisch hemiëdrisch krystallisieren, nur zwischen verhältnismässig engen Grenzen feste Lösungen bilden, geben dagegen zwei Körper wie Naphtalin und β-Naphtol eine ununterbrochene Reihe, trotzdem ihre Formähnlichkeit zwar eine ausgeprägte, aber doch nicht strenge ist, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht. Beide sind monoklin. [1])

Naphtalin $a : b : c = 1.38 : 1 : 1.44 \quad \sphericalangle \beta = 56^0\ 11'$,
β-Naphtol $a : b : c = 1.37 : 1 : 2.0 \quad \sphericalangle \beta = 59^0\ 54'$.

Die Mischkrystalle, welche Substanzen von nicht ganz identischer Gestalt bilden, bieten Achsenverhältnisse und Winkelwerte, die zwischen jenen der beiden Bestandteile je nach ihrer Zusammensetzung variieren. Die krystallinischen Teilchen beider müssen also ihre Form ein wenig verändern.

Krystallographische Untersuchungen haben festgestellt, dass auch Körper von ganz verschiedener Krystallform sich im krystallinischen Zustand mischen können. Diese Thatsache ist auf die Erscheinung des Isodimorphismus zurückzuführen.

Am besten ist diese Erscheinung bei $MgSO_4 . 7H_2O$ und $FeSO_4 . 7H_2O$ bekannt. Bittersalz ist im reinen Zustand immer rhombisch, Eisenvitriol krystallisiert monoklin und zwar mit von 90 ° deutlich verschie-

[1]) Gazz. chim ital. 1893, **2**, 378.

denem β-Winkelwert. Sie können aber Mischkrystalle von beiden Formen bilden und zwar rhombische, die bis 18,8 % Eisensalze enthalten, und monokline bis mit 54,0 % Magnesiumsalz.

Man erklärt dies in folgender Weise. Die Krystallteilchen des Magnesiumsulfats können sich in zwei Formen gestalten, rhombisch und monoklin. Die letztere ist aber ganz labil und somit im reinen Zustand nicht existenzfähig, wohl aber in den Mischkrystallen, wo Eisensulfat vorherrscht, für welches die monokline die stabile Form ist.

Man kann auch behaupten, dass die meisten organischen Körper, die nach neueren kryoskopischen Versuchen feste Lösungen bilden, im reinen Zustand verschiedene Krystallform haben. Der direkte Beweis ist hier schwierig, weil die organischen Stoffe nicht immer Krystallmessungen zugänglich sind. Für einzelne Fälle ist es aber sicher festgestellt worden: Für die Benzoë- und Salicylsäure durch die kryoskopischen Untersuchungen von Garelli[1]) und Krystallmessungen von Negri[2]); für Zimt- und Hydrozimtsäure durch Kryoskopie von Bruni und Gorni[3]) und durch Messung von Boeris[4]).

Dass die Bildung von Mischkrystallen immer mit Isodimorphismus verknüpft sein dürfte, erscheint kaum mehr zweifelhaft. Im allgemeinen kann man als wahrscheinlich annehmen, dass immer, wenn ein Körper einen zweiten im krystallinischen Zustand löst, er ihn sozusagen zwingt, in seiner eigenen Form zu krystallisieren.

2. Einfluss der chemischen Konstitution.

Von den drei Eigenschaften, die uns hier beschäftigen, ist die fundamentale und jene, die die anderen bestimmt, die chemische Beschaffenheit. Das Problem der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution eines Stoffes und seiner Krystallform fällt ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit und bildet die Hauptaufgabe der chemischen Krystallographie. Es ist von seiner Lösung noch weit entfernt.

Wir wollen aber mitteilen, dass viele Forscher und am deutlichsten Retgers Beziehungen sahen zwischen Grösse der Atomzahl im Molekül und Mass der geometrischen Symmetrie der Krystalle. Aus einer von Retgers[5]) zusammengestellten Statistik geht hervor, dass

---

[1]) Gazz. chim. ital. 1896, **1**, 61.
[2]) Ebendaselbst.
[3]) Gazz. chim. ital. 1900, **1**, 69; **2**, 139.
[4]) Ebendaselbst.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 1.

die Elemente fast ausschliesslich und auch die meisten Stoffe mit zweiatomigem Molekül in den Systemen mit viel Symmetrieebenen krystallisieren, wie dem regulären und hexagonalen, dass dagegen mit wachsender Atomzahl in der Molekel die Neigung für mehr assymmetrische Systeme wächst, so dass von den organischen Stoffen nur ganz ausnahmsweise reguläre oder hexagonale Krystalle gebildet werden, sondern fast ausschliesslich solche im rhombischen und monoklinen System.

Der Gedanke, dass man bei stufenweiser Aenderung eines chemischen Moleküls auch oftmals stufenweise Veränderungen in der Krystallform der Derivate wiederfinden wird, wurde von Groth [1]) ausgesprochen und verteidigt, der auch ausgedehnte Versuche ausführte und zur Formulierung von einer Anzahl Regeln gelangte, unter welchen einige auch für uns von Bedeutung sein werden.

Wir wollen aber die Frage von einem etwas engeren Gesichtspunkt betrachten und fragen, welche Analogieen müssen in der molekularen Konstitution zweier Körper vorhanden sein, damit diese in ähnlichen Formen krystallisieren und feste Lösungen bilden können. Mit anderen Worten kann das Problem so formuliert werden: welche Veränderungen können in dem Molekül eines Stoffes vorgenommen werden, welche Atome oder Atomgruppen darf man durch andere Atome oder Gruppen ersetzen, damit das so geschaffene, neue Molekül eine ähnliche Krystallform wie die ursprüngliche behält und mit dieser zusammen krystallisiert. Solche Atome oder Gruppen, die eine gleiche Form verursachen, wollen wir Isomorphogene nennen.

Wir werden sofort ausführen, welches solche Isomorphogene nach den bisherigen Untersuchungen sind und was für Reihen von isomorphen oder zusammenkrystallisierenden Körpern sie erzeugen. Zuerst sollen die anorganischen, dann die organischen Stoffe besprochen werden.

3. Anorganische Körper.

Die Reihen der isomorphogenen Elemente stimmen im allgemeinen, jedoch mit vielen Ausnahmen mit den Reihen des periodischen Systems überein. Auch können Atomgruppen mit Atomen isomorphogen sein, nämlich Ammonium mit den Alkalimetallen und Cyan mit den Halogenen.

Infolge der Natur der anorganischen Salze, die nur selten bei leicht zugänglicher Temperatur und gewöhnlichem Druck unzersetzt

[1]) Pogg. Ann. **141**, 31 u. viele andere Publikationen.

schmelzen, ist der kryoskopische Versuch nur in wenigen Fällen möglich und durchgeführt. Unsere Kenntnisse stützen sich folglich fast ausschliesslich auf die Arbeit der Krystallographen.

Erste Reihe.

1. Gruppe: K, Rb, Cs, $\overset{I}{Tl}$, NH_4,

2. Gruppe: Na, Li, Ag.

Sämtliche Elemente der 1. Gruppe geben streng isomorphe Verbindungen.

Ebenso gelten die Elemente der 2. Gruppe oft als isomorphogene.

Eine Isomorphie zwischen den Verbindungen der 1. Gruppe und jenen der 2. besteht im allgemeinen nicht.

Eine solche Isomorphie zwischen sämtlichen Elementen der Reihe tritt aber bei einigen Arten von Verbindungen hervor.

Abgesehen von ihren Chloriden, Bromiden und Jodiden, die sämtlich regulär krystallisieren, ist z. B. das $NaNO_3$ (Chilesalpeter) anzuführen, das hexagonal rhomboëdrisch krystallisiert und ganz isomorph ist mit KNO_3, $RbNO_3$ und $CsNO_3$. Von Mischkrystallen, die diese Nitrate und auch $AgNO_3$ bilden und welche von Roozeboom und seinen Schülern untersucht wurden, haben wir schon in dem allgemeinen Teile gesprochen.

Feste Lösungen von Na- und K-Silicaten findet man in der Natur als Kalinatronfeldspate, die aus wechselnden Mengen Mikroklin $KAlSiO_3$ und Albit $NaAlSiO_3$ bestehen. Der Isomorphismus sämtlicher Elemente der Reihe, mit Ausnahme von Lithium und Silber, ist am besten in den komplexen Doppelsalzen, den Alaunen ausgeprägt, die regulär krystallisieren und Mischkrystalle am leichtesten geben.

An diese Reihe einwertiger Elemente scheint sich in einigen Fällen auch Wasserstoff anzuschliessen. Beispielsweise wollen wir zeigen, dass Kalium- und Ammonium-Bisulfat isomorph sind mit den entsprechenden neutralen Sulfaten.

Zweite Reihe.

1. Gruppe: Ca, Sr, Ba, Pb.

2. Gruppe: Be, Mg, Zn, Cd, $\overset{II}{Mn}$, $\overset{II}{Fe}$, $\overset{II}{Co}$, $\overset{II}{Ni}$, $\overset{II}{Cu}$, [$\overset{II}{Hg}$, $\overset{II}{Os}$, $\overset{II}{Ru}$, $\overset{II}{Pd}$].

Der Isomorphismus von Ca, Sr, Ba und Pb-Verbindungen ist allgemein und fast ausnahmslos. Die bestbekannten Beispiele bilden die beiden Gruppen ihrer natürlichen rhombischen Carbonate (Aragonit, Strontianit, Whiterit und Cerussit) und ihrer Sulfate (Anhydrit, Cölestin, Barit, Anglesit); Mischkrystalle dieser Salze findet man auch als Mineralien, wie z. B. bleihaltigen Aragonit und calciumhaltigen Cölestin.

Calcium tritt als isomorphogenes Element auch in die 2. Gruppe ein, wie der Isomorphismus von den hexagonal-rhomboëdrischen Carbonaten zeigt: $CaCO_3$ (Calcit), $MgCO_3$ (Magnesit), $ZnCO_3$ (Smithsonit), $FeCO_3$ (Siderit) und $MnCO_3$ (Rhodochrosit).

Diese Carbonate kommen auch als natürliche Mischkrystalle häufig vor. Der wichtigste Fall ist durch die isomorphen Mischungen von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ gegeben; ihr äquimolekulares Gemisch: Dolomit, der oft als Doppelsalz angesehen wurde, bildet ganze Gebirgsketten. Dass Beryllium zu dieser Gruppe gehört, wird durch einige wenige Beispiele gezeigt, wie durch den Isomorphismus zwischen BeO und ZnO, zwischen $BeSiO_4$ (Phenakit) und $ZnSiO_4$ (Willemit). Einfache Kadmiumsalze nehmen Formen an, die im allgemeinen von denen der übrigen Elemente abweichen, jedoch sind unter anderem ZnS (Wurtzit) und CdS (Greenockit) isomorph, und ebenso $CdSeO_4 . 2H_2O$ mit $MnSeO_4 . 2H_2O$.

Die vollständigsten Reihen von isomorphen Verbindungen der 2. Gruppe bieten ihre Alkalidoppelsalze z. B.: $\overset{II}{M}SO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ und ihre Platinchloride $\overset{II}{M} . PtCl_6 . 6H_2O$, wo $\overset{II}{M}$: Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu bedeuten kann.

Dass Osmium, Ruthenium und Palladium als zweiwertige Elemente hier ihren Platz finden dürfen, zeigt unter anderem die Isomorphie zwischen einigen komplexen Cyaniden: nämlich zwischen $K_4FeCy_6 . 3H_2O$, K_4OsCy_6, K_4RuCy_6 und zwischen: $K_2NiCy_4H_2O$ und $K_2PdCy_4H_2O$.

Zweiwertiges Quecksilber ist im allgemeinen mit den übrigen Metallen nicht isomorphogen. Es erweist sich als solches nur in einigen Fällen und zwar bezüglich Cu und Pb. So ist HgO mit PbO, HgS mit CuS isomorph und ebenso einige Quecksilberdoppelchloride organischer Basen mit den entsprechenden Kupferverbindungen.

Die wichtigsten Elemente dieser Gruppe wirken in einigen Fällen nicht als einfach Isomorphogene, sondern als Isodimorphogene. Wir haben schon früher als das typische Beispiel der Isodimorphie die

Sulfate der Magnesiareihe genannt, von denen einerseits $MgSO_4 . 7H_2O$, $ZnSO_4 . 7H_2O$ und $NiSO . 7H_2O$ rhombisch und andererseits $FeSO_4 . 7H_2O$, $CoSO_4 . 7H_2O$, $MnSO_4 . 7H_2O$ monoklin krystallisieren. Wie schon gesagt, können sich all diese Salze als feste Lösungen in beiden Formen mischen.

Dritte Reihe.

1. Unterreihe: Al, Ga, Jn, $\overset{III}{Ti}$, $\overset{III}{V}$, $\overset{III}{Cr}$, $\overset{III}{Mn}$, $\overset{III}{Fe}$, $\overset{III}{Co}$, $\overset{III}{Rh}$, $\overset{III}{Jr}$.

Es gehören dieser Reihe fast sämtliche dreiwertige Metalle an. Der Isomorphismus zeigt sich in vielen Gruppen von Verbindungen, beispielsweise in ihren Oxyden: wie Al_2O_3, Ti_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3.

Eine besonders interessante Gruppe bilden einige Doppeloxyde, die sogenannten Spinelle:

$$\overset{II}{M}O . \overset{III}{M}_2O_3$$

(wo $\overset{II}{M}$ = Mg, Jn, $\overset{II}{Mn}$, $\overset{II}{Fe}$ und $\overset{III}{M}$ = Al, $\overset{III}{Cr}$, $\overset{III}{Fe}$, $\overset{III}{Mn}$)

welche alle regulär krystallisieren.

Ebenfalls regulär und zwar in Oktaëder- oder Würfelformen krystallisieren die oben erwähnten Alaune:

$$M_2SO_4 . \overset{III}{M}_2(SO_4)_3 . 24H_2O,$$

wo M ein alkalisches Metall, und $\overset{III}{M}$: Al, Ga, In, $\overset{III}{Ti}$, $\overset{III}{V}$, $\overset{III}{Cr}$, $\overset{III}{Mn}$, $\overset{III}{Fe}$, $\overset{III}{Co}$, $\overset{III}{Rh}$ sein kann. Mit Ausnahme des Iridiums geben sämtliche Sulfate der Metalle dieser Reihen Alaune.

Für einige wie — ausser Aluminium — für Eisen und Chrom war dies schon längst bekannt, für andere aber wie $\overset{III}{Ti}$, $\overset{III}{V}$, $\overset{III}{Mn}$ und endlich $\overset{III}{Rh}$ wurde die Alaunbildung erst in neuester Zeit konstatiert[1]). Es ist bedauerlich, dass so interessante Verbindungen wie diese letzteren in den meisten Lehrbüchern der anorganischen Chemie noch keine Erwähnung gefunden haben.

Die Hierhergehörigkeit des Iridiums zeigt unter anderem die Gruppe der monoklinen Doppelcyanide:

$$\overset{III}{M}Cy_3 . 3KCy \text{ wo } \overset{III}{M} = Fe, Co, Mn, Cr, Rh, Ir.$$

2. Unterreihe: $\overset{III}{La}$, $\overset{III}{Ce}$, $\overset{III}{Di}$, $\overset{III}{Y}$, $\overset{III}{Er}$; [Bi].

---

[1]) Piccini, Gazz. chim. ital. 1895, **2**, 451, 542; 1897, **1**, 416. Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 12; **27**, 62.

Die fünf erstgenannten Elemente dieser Unterreihe zeigen sich als dreiwertige Metalle in mehreren Salzgruppen isomorphogen, namentlich in den Nitraten, Sulfaten, Acetaten und Platincyaniden. Neuerdings wurde ferner von G. Bodman[1]) die interessante Thatsache festgestellt, dass Wismutnitrat und -sulfat mit den entsprechenden Didim- und Yttriumsalzen zusammen krystallisieren können.

Vierte Reihe.

1. Unterreihe: (C), Si, Ti, Ge, Zr, $\overset{IV}{Sn}$, $\overset{IV}{Pb}$, Th;

2. Unterreihe: $\overset{IV}{Mo}$, $\overset{IV}{Mn}$, $\overset{IV}{U}$; $\overset{IV}{\overbrace{Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt}}$; Te(?)

Die Elemente der ersten Unterreihe sind im allgemeinen untereinander isomorphogen (mit Ausnahme des Kohlenstoffes) und oft auch mit denen der zweiten. Z. B. sind isomorph die Oxyde: TiO_2 als Rutil, ZrO_2, SnO_2 als Cassiterit, ThO_2, MnO_2 als Polianit, MoO_2, RuO_2. Hier fehlt Siliciumdioxyd; dies ist jedoch als Tridimit isomorph mit TiO_2 als Brookit.

Blei tritt wegen seines seltenen Vorkommens im vierwertigen Zustand als isomorphogen nur in einigen Metallalkylverbindungen auf, z. B. $Si(C_6H_5)_4$, $Sn(C_6H_5)_4$, $Pb(C_6H_5)_4$. Wichtiger und viel ausgedehnter sind einige Reihen von Halogendoppelsalzen wie:

1. $2MFl . \overset{IV}{M}Fl_4$, wo M ein alkalisches Metall und $\overset{IV}{M}$ = Si, Ti, Sn, Ge ist.

2. $ZnFl_2 . \overset{IV}{M}Fl_4 . 6H_2O$ ($\overset{IV}{M}$ = Si, Ti, Zr, Sn) die auch isomorph sind mit:

$$NiCl_2 . \overset{IV}{M}Cl_4 . 6H_2O \quad (\overset{IV}{M} = Sn, Pd, Pt).$$

3. $2MCl . \overset{IV}{M}Cl_4$ (M = K, Rb, Cs, NH_4; $\overset{IV}{M}$ = Jr, Os, Pt).

Uran gibt ein Sulfat $U(SO_4)_2 . 9H_2O$, das mit $Th(SO_4)_2 . 9H_2O$ isomorph ist.

Dieser Reihe gehört auch ein äusserst interessanter Fall von Isodimorphie an, der von Hermann Traube[2]) gefunden wurde und wo sich vierwertiger Schwefel mit Kohlenstoff isodimorphogen erweist.

Na_2CO_3 krystallisiert wie bekannt mit $10H_2O$ und mit $7H_2O$ (rhombisch), die letzte Form ist labil. Reines Na_2SO_3 findet man nur

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 254.

[2]) Zeitschr. f. Kryst. **22**, 143.

mit $7H_2O$ (monoklin). Man kann aber Mischkrystalle sowohl von den Deka- als auch von den Heptahydraten erhalten.

Fünfte Reihe.

1. Unterreihe: (N), V; P, As, Sb, Bi.

Hier finden wir das zuerst bekannt gewordene Beispiel von Isomorphismus, nämlich die Phosphate und Arseniate, die in allen ihren Hydratationsstufen gleich und zusammen krystallisieren, was Mitscherlich bewies.

Auch Antimon ist mit P und As isomorphogen und als dreiwertiges Metall auch Wismut. So sind isomorph die Sulfide: As_2S_3, Sh_2S_3, Bi_2S_3.

Vanadin als fünfwertiges Element gehört auch hierher. Man kennt z. B. die drei Mineralien:

Pyromorphit $Pb_5Cl(PO_4)_3$,
Mimetesit $Pb_5Cl(AsO_4)_3$,
Vanadinit $Pb_5Cl(VO_4)_3$,

die in der Natur oftmals als Mischkrystalle vorkommen.

Anorganische Stickstoffverbindungen sind mit Phosphorverbindungen u. s. w. nicht isomorph. Dies ist aber bei mehreren Chlorplatinaten von organischen Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumbasen der Fall, wie

$2N(C_2H_5)_4Cl \,.\, PtCl_4$,
$2P(C_2H_5)_4Cl \,.\, PtCl_4$,
$2As(C_2H_5)_4Cl \,.\, PtCl_4$.

2. Unterreihe: Nb, Ta; $\overset{V}{Mo}$.

Niob und Tantal sind als fünfwertige Elemente untereinander durchaus isomorphogen, wie einige Doppelfluoride

$2KFl \,.\, NbFl_5$,
$2KFl \,.\, TaFl_5$

und Oxysalze

$Fe(NbO_3)_2$,
$Fe(TaO_3)_2$ zeigen.

Fünfwertiges Molybdän gehört auch hierher. Mauro und

E. Scacchi[1]) zeigten den Isomorpismus von Fluooxyniobaten $NbOFl_3 . MFl_2 . 6H_2O$ mit den Ipo-Fluooxymolybdaten $\overset{V}{MoOFl_3} . \overset{II}{MFl_2} . 6H_2O$.

Sechste Reihe.

$\overset{VI}{S}$, $\overset{VI}{Se}$, $\overset{VI}{Te}$ (?); $\overset{VI}{Cr}$, $\overset{VI}{Mo}$, $\overset{VI}{W}$; $\overset{VI}{Mn}$, $\overset{IV}{Fe}$.

Die Beziehungen dieser Elemente zeigen sich im allgemeinen in ihren höheren Oxydationsstufen.

Wie bekannt, sind Sulfate, Seleniate und Chromate durchaus isomorph; dass auch Manganate und Ferrate dies sind, hat Retgers bewiesen. In einigen Fällen nehmen auch Molybdate eine gleiche Form wie die übrigen Salze an; z. B. $MgSO_4 . 5H_2O$, $MgCrO_4 . 5H_2O$; $MgMoO_4 . 5H_2O$. Der Isomorphismus von Telluraten mit Sulfaten wurde früher angenommen, dann viel diskutiert und besonders von Retgers verneint. Es scheint vielmehr, dass krytallographische Aehnlichkeiten mit Osmiaten vorliegen. Molybdän- und Wolframverbindungen sind miteinander durchaus isomorph.

Siebente Reihe.

Fl, Cl, Br, J; [Cy]; $\overset{VII}{Mn}$; $\overset{V}{[N]}$.

Dieser Reihe gehören einige Elemente (die Halogene) an, die sich als isomorphogen in verschiedenen Oxydationsstufen erweisen, nämlich als ein-, fünf- und siebenwertig.

Betrachten wir die Verbindungen der ersten Kombinationsform — d. h. die Haloidsalze — so sehen wir, dass Chloride und Bromide fast ausnahmslos isomorph sind und zusammen krystallisieren. Für die Jodide ist dies nicht immer der Fall und noch weniger für die Fluoride. Wenn auch die Haloidsalze der Alkalien durchwegs regulär krystallisieren, so bleibt doch — wie schon erwähnt — dahingestellt, ob ein wirklicher oder nur zufälliger Isomorphismus vorliegt.

In komplizierteren Verbindungen tritt aber der Isomorphismus deutlich hervor. Die Doppelfluoride, wie Fluorstannate, sind isomorph mit den entsprechenden Chlorostannaten und übrigen Doppelchloriden.

Dasselbe zeigen u. a. die Chlor-, Brom- und Jodplatinate,

[1]) Atti Accad. Napoli 1. März 1890.

K_2PtX_6 und die Purpureokobaltsalze $M(NH_3)_5X_3$, wobei X = Cl, Br, J, und M ein alkalisches Metall ist.

Als fünfwertige Elemente zeigen sich die Halogene isomorphogen mit dem fünfwertigen Stickstoff, als siebenwertige mit dem Mangan. Es sind also einerseits Chlorate, Bromate und Nitrate; andererseits Perchlorate, Perjodate und Permanganate isomorph oder isodimorph. Ueber feste Lösungen von Kaliumnitrat und Chlorat wurde schon berichtet.

Ausser den genannten Reihen existieren noch Fälle von Isomorphismus oder Sinmorphismus, die in dieser Klassifikation keinen Platz finden.

Ich nenne hier die wichtige Gruppe der natürlichen Feldspate und namentlich den Albit $NaAlSi_3O_8$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$. Folgende Schreibweise der Verbindungen

$$\begin{array}{l} Na\ Al\ Si\ Si_2\ O_8 \\ Ca\ Al\ Al\ Si_2\ O_8 \end{array}$$

kann vielleicht eine Aufklärung geben, nach welcher hier Na mit Ca, und Al mit Si isomorphogen wären.

In einigen Fällen kann auch ein Atom Sauerstoff mit einem oder mit zwei Atomen Fluor isomorphogen sein. So sind Jodate und Difluorjodate: KJO_3 und KJO_2Fl_2 miteinander isomorph[1]).

Nach Mauro und E. Scacchi[2]) sind Fluooxymolybdate, Fluooxywolframate, Ipofluooxymolybdate und Ipofluooxywolframate isomorph mit Fluotitanaten und anderen Doppelfluoriden:

$$\begin{array}{l} MoO_2Fl_2 \,.\, 2KFl \,.\, H_2O \\ WO_2Fl_2 \,.\, 2KFl \,.\, H_2O \\ MoOFl_3 \,.\, 2KFl \,.\, H_2O \\ WOFl_3 \,.\, 2KFl \,.\, H_2O \\ TiFl_4 \,.\, 2KFl \,.\, H_2O. \end{array}$$

Es ist ferner bekannt, dass Verbindungen, die um ein Atom Sauerstoff in der Zusammensetzung differieren, isomorph sein können. So z. B. die eben genannten Fluooxy- und Ipofluooxysalze, ferner die Ipophosphate und Pyrophosphate: $Na_2P_2O_7 \,.\, 10H_2O$, $Na_2P_2O_6 \,.\, 10H_2O$.

Ich will endlich noch bemerken, dass Hydroxylaminsulfat mit Ammoniumsulfat[3]) erhebliche krystallographische Beziehungen zeigt

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 31.

[2]) Atti Accad. Napoli 1. März 1890.

[3]) Lossen u. v. Lang, Lieb. Ann., Suppl. **6**, 228.

und auch Alaune, sowie ein Magnesiumdoppelsulfat mit $6H_2O$ bildet[1]). Man darf also vermuten, dass Ammonium NH_4 — und Oxyammonium $NH_3.OH$ — isomorphogen sein können. Aehnliche Beziehungen zwischen Wasserstoff- und Hydroxylderivaten werden wir bei organischen Körpern wieder finden.

4. Organische Körper.

Während wir bei anorganischen Substanzen nach krystallographischen Messungen von ihrer Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, wissen, gründet sich unsere Kenntnis bei den organischen grösstenteils auf neuere kryoskopische Untersuchungen, die allerdings auch wiederholt in guter Uebereinstimmung mit Krystallmessungen gefunden wurden. — Als wichtigste Reihe von Isomorphogenen finden wir die folgende:

Erste Reihe.
Cl, Br, J, (CN).

Aliphatische und aromatische Körper, in welchen Chlor und Brom sich gegenseitig vertreten, sind fast immer isomorph. Ausnahmen sind sehr selten; als eine solcher wollen wir erwähnen, dass, während Trichlor- und Tribromacetamid isomorph sind, Dibromchloracetamid eine ganz verschiedene Form hat.

Dank der bedeutenden Krystallisationsfähigkeit halogenhaltiger Stoffe sind hier auch viele Körper krystallographisch gemessen.

Die Beziehungen mit Jodsubstitutionsprodukten sind nicht immer so einfach; diese haben sogar im allgemeinen eine von den Chlor- und Bromderivaten verschiedene Form.

Aus Gefrierversuchen aber geht hervor, dass diese Körper mit den anderen zusammen krystallisieren, dass es sich also unzweifelhaft um Erscheinungen des Isodimorphismus handelt.

Als die beststudierten Fälle führen wir hier die folgenden Verbindungsgruppen an, die sämtlich vom Verfasser untersucht wurden:

$CHCl_3$	$CHBr_3$	CHJ_3
Chloroform	Bromoform	Jodoform

[1]) Meyering, Berichte **10**, 1946.

CH_2Cl	CH_2Br	CH_2Br	CH_2J
CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Br	CH_2J
Aethylen-Chlorid	-Chlorobromid	-Bromid	-Jodid
$C_6H_4Cl_2$ 1,4	C_6H_4ClBr 1,4		$C_6H_4Br_2$ 1,4
p-Bichlorbenzol	p-Chlorbrombenzol		p-Bibrombenzol

Die beiden ersten Reihen waren die ersten bekannten Fälle[1]) von festen Lösungen zwischen Verbindungen mit offener Kette. Das Zusammenkrystallisieren war mit der kryoskopischen Methode festgestellt worden, unter Benützung von Bromoform, bezw. Aethylenbromid als Lösungsmittel. Die Verbindungen der dritten Gruppe wurden sowohl kryoskopisch untersucht, als auch krystallographisch gemessen und isomorph gefunden[2]).

Auch die Cyanderivate sind mit den übrigen gewöhnlich isomorph. Durch Kryoskopie wurde bisher nur das Zusammenkrystallisieren von Aethylen-Dibromid und -Dicyanid konstatiert[3]).

Im Anschluss will ich noch erwähnen, dass, wie es scheint, Halogensubstitionsprodukte aromatischer Körper in einigen Fällen befähigt sind, auch mit diesen selbst Mischkrystalle zu bilden; wie z. B. Garelli[4]) bei Naphtalin und β-Chlornaphtalin fand.

Zweite Reihe.
OH, H.

Dass zwischen organischen Körpern und ihren hydroxylierten Abkömmlingen eine gewisse Aehnlichkeit der Krystallform besteht, wurde schon von Groth erkannt und neuerdings durch kryoskopische Versuche (fast ausschliesslich von Garelli)[5]) bestätigt. Mit Ausnahme eines einzigen Falles bezieht sich Gesagtes allein auf aromatische Körper.

So bilden feste Lösungen:

mit Essigsäure : Glycolsäure,

„ Benzol : Phenol (und umgekehrt)[6]),

---

[1]) Gazz. chim. ital. 1898, **1**, 277.

[2]) Ebenda 1900, **2**, 127.

[3]) Ebenda 1900, **1**, 55.

[4]) Ebenda 1893, **2**, 372.

[5]) Ebenda 1893, **2**, 476; 1896, **1**, 61; 1899, **2**, 357.

[6]) Ebenda 1898 **1**, 249 (Bruni).

mit Naphtalin : α- und β-Naphtol,
„ Phenol : Pyrocatechin, Resorcin,
„ Benzoësäure : Salizylsäure, m-Oxybenzoësäure,
„ Nitrobenzol : o-, m- und p-Nitrophenol,
„ Acetophenon : p-Acetylphenol,
„ Azobenzol : p-Oxyazobenzol,
„ Diphenylmethan : Oxydiphenylmethan,
„ Dioxyterephtalsäureester : Tetraoxyterephtalsäureester.

Von den aromatischen Körpern weichen nur einige Para-Substitutionsprodukte von der Regel ab.

So bilden weder p-Xylenol mit p-Xylol (Paternò), noch Hydrochinon mit Phenol feste Lösungen.

Vom Verf. wurde neuerdings konstatiert, dass p-Nitrobenzoësäure in dem entsprechenden Aldehyd gelöst ein anormales Verhalten zeigt.

Dritte Reihe.
H, NH_2.

Aromatische Verbindungen können auch mit ihren Amidosubstitutionsprodukten zusammen krystallisieren. Auch hier stammen die meisten Daten aus Garellis Versuchen [1]).

Es bilden feste Lösungen:

mit Benzol : Anilin,
„ Naphtalin : α- und β-Naphtylamin,
„ Benzoësäure : o- und m-Amido-Benzoësäure,
„ Nitrobenzol : o-, m- und p-Nitranilin,
„ m-Dinitrobenzol : 2,4-Dinitroanilin,
„ p-Xylol : p-Xylidin,
„ Azobenzol : p-Amidoazobenzol.

Als Ausnahmen finden wir, dass p-Amidobenzoësäure mit Benzoësäure und p-Amidoacetophenon mit Acetophenon nicht zusammenkrystallisiert.

Diese und die vorige Reihe bilden wahrscheinlich nur eine einzige. Jedoch ist nur ein Fall bekannt, in welchem Hydroxyl- und Amidoderivate zusammenkrystallisieren. Es thun dies nämlich p-Dioxy- und p-Diamidopyromellithsäuretetraäthylester [2]).

---

[1]) l. c.

[2]) Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. **19**, 357.

Vierte Reihe.
H, CH_3.

Im allgemeinen haben organische Körper und ihre Homologe keine ausgeprägte krystallographische Aehnlichkeit und keine Neigung, zusammen zu krystallisieren.

Auf kryoskopischem Wege erfuhr man nur, dass nach Eykman und v. Bijlert das Phenol mit m-Kresol feste Lösungen bildet.

Aus krystallographischen Arbeiten geht aber hervor, dass einige komplizierte Doppelsalze homologer Ammoniumbasen eine gleiche Form aufweisen. Dies thun beispielsweise die folgenden Chlormerkurate:

$$N(CH_3)_3HCl \,.\, 5\,HgCl_2$$

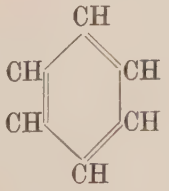
und

$$N(CH_3)_4Cl \,.\, 5\,HgCl_2.$$

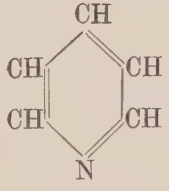
Fünfte Reihe.
CH≡, N≡, [P≡, As≡?].

Die Substitution eines Methins für ein Stickstoffatom in einer geschlossenen Kette gibt ein Produkt, das mit der Stammverbindung feste Lösungen bilden kann.

Wie schon gesagt, vermutete van't Hoff nach Versuchen von Paternò, dass Pyridin und Benzol feste Lösungen bilden. Dies wurde später vom Verf. bestätigt:



Benzol



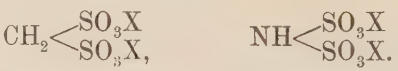
Pyridin

Analogerweise krystallisieren zusammen:

mit Naphtalin: Chinolin und Isochinolin,
„ Phenantren: β-Naphtochinolin,
„ Diphenyl: γ-γ-Dipyridyl.

Auch zwischen Verbindungen, welche die Methingruppe resp. das Stickstoffatom in einer offenen Kette enthalten, können die obenerwähnten Beziehungen bestehen.

Nach Muthmann[1]) sind imidodisulfonsaure und methandisulfonsaure Salze vollständig isomorph:



Nach Garelli und Calzolari[2]) findet Bildung fester Lösungen statt:
zwischen Triphenylmethan und Triphenylamin

und zwischen Dibenzyl und Benzylanilin

Bruni und Gorni[3]) fanden, dass auch die folgenden Körper Mischkrystalle miteinander geben:

Stilben	$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$
Benzylidenanilin	$C_6H_5—CH=N—C_6H_5$
Azobenzol	$C_6H_5—N=N—C_6H_5$.

Abweichungen fehlen jedoch nicht. So zeigt Diphenylamin in Diphenylmethan und Hydrazobenzol in Dibenzyl ganz normales kryoskopisches Verhalten.

Wir wollen noch betonen, dass nach Garelli und Bassani[4]) $CHBr_3$ in $AsBr_3$ gelöst anormal kleine Gefrierpunktserniedrigungen gibt; und dass (was noch nie hervorgehoben wurde) CHJ_3 und PJ_3 beide hexagonal und mit fast gleichen Achsenverhältnissen krystallisieren.

---

[1]) Berichte **31**, 1880.
[2]) l. c.
[3]) Gazz. chim. ital. 1899, **1**, 55.
[4]) Rend. Accad. Lincei 1901, **1**, 255.

Sechste Reihe.

$-CH=CH-$

$-CH_2-$

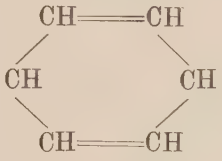
$-O-$

$-S-$

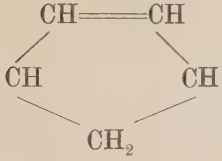
$-NH-$

Die Atomen- und Gruppenreihe erweist sich fast ausschliesslich in geschlossenen Ketten als isomorphogen. Es ist dies die umfangreichste Regelmässigkeit, die die neuen Versuche festgestellt haben. So bilden Mischkrystalle:

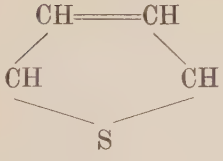
mit Benzol



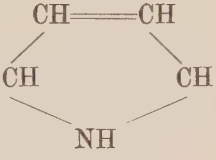
Cyclopentadien



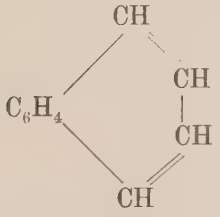
Thiophen



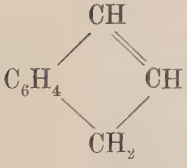
Pyrrol



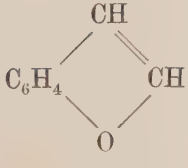
mit Naphtalin



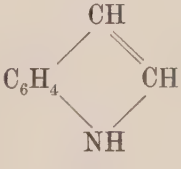
Inden



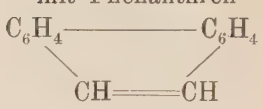
Cumaron



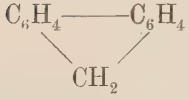
Indol



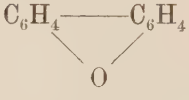
mit Phenanthren



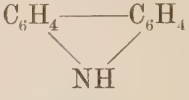
Fluoren



Diphenylenoxyd



Carbazol



Ferner:

mit p-Xylol: αα-Dimethylthiophen, αα-Dimethylpyrrol,
„ Diphenyl: αα-Dithienil,
„ Benzoësäure: α-Thiophensäure, α-Pyrrolcarbonsäure,
„ Acetophenon: Acetothienon, α- und n-Acetylpyrrol.

Man sieht daraus, dass jeder Körper aus der Reihe des Inden, Furan, Thiophen und Pyrrol mit den entsprechenden Körpern der Benzolreihe zusammen krystallisiert.

Ausnahme bilden allein Furan in Benzol und α-Furancarbonsäure in Benzoësäure.

Weiters ist die Bildungsfähigkeit fester Lösungen bei den zweikernigen Verbindungen grösser als bei Verbindungen mit einfachem Benzolkern und wächst weiter bei den Stoffen mit drei Kernen.

Dass Gesagtes sich nur auf aromatische Körper bezieht, beweisen neuere Versuche von Bruni und Gorni[1]), nach welchen folgende Körper nicht zusammen krystallisieren:

mit Stilben: C_6H_4—CH=CH—C_6H_4,
Diphenylmethan: C_6H_4—CH_2—C_6H_4,
Diphenylamin: C_6H_4—NH—C_6H_4;
mit Phenylessigsäure: C_6H_5—CH_2—COOH,
Zimtsäure u. Allozimtsäure: C_6H_4—CH=CH—C_6H_4.

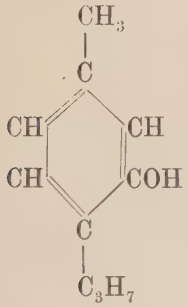
Siebente Reihe.

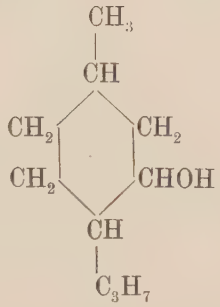
—CH_2—CH_2—
—CH=CH—
[—C≡C—]

Verbindungen mit geschlossener Kette und ihre Hydrierungsprodukte können feste Lösungen bilden.

[1]) Gazz. chim. ital. 1901, **1**, 48.

Dies thun nach kryoskopischen Versuchen von Garelli[1]):
Bernsteinsäureanhydrid mit Maleïnsäureanhydrid;
Naphtalin mit Dihydronaphtalin;
Diphenyl mit Tetrahydrodiphenyl;
Thymol mit Menthol





Ebenso nach krystallographischen Arbeiten von Muthmann[2]): Terephtalsäuredimethylester mit $\Delta_{1,4}$- und $\Delta_{1,3}$-Dihydroterephtalsäuredimethylester; $\Delta_{1,3}$- und $\Delta_{1,5}$-Dihydroterephtalsäurediäthylester mit Δ_1-Tetrahydroterephtalsäurediäthylester; p-Dioxyterephtalsäureester mit p-Dioxydihydroterephtalsäureester.

Bei Verbindungen mit offener Kette ist die Sache etwas komplizierter, weil die Körper mit einer Aethylendoppelbindung oft in zwei raumisomeren Formen auftreten können. Aus neuen Versuchen, besonders vom Verf.[3]), folgt, dass von den beiden im allgemeinen nur eine Form und zwar die stabilere im stande ist, mit den entsprechenden gesättigten Verbindungen Mischkrystalle zu bilden.

So bilden feste Lösungen:

mit Bernsteinsäuredimethylester : Fumarsäuredimethylester
(Schmp. 19 °) (Schmp. 102 °)
und nicht Maleïnsäuredimethylester
(flüssig);

mit Buttersäure : Crotonsäure und nicht Isocrotonsäure
(Schmp. —4 °) (Schmp. 72 °) (flüssig);

mit Stearinsäure : Elaïdinsäure und nicht Oleïnsäure
(Schmp. 69 °) (Schmp. 47 °) (Schmp. 14 °).

---

[1]) l. c.
[2]) Zeitschr. f. Kryst. **15**, 60; **17**, 460; **19**, 357.
[3]) l. c.

mit α-Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure) : Zimtsäure
(Schmp. 49 °) (Schmp. 133 °)
und nicht Allozimtsäure
(Schmp. 68 °);

mit Dibenzyl : Stilben
(Schmp. 53 °) (Schmp. 118 °);

mit p-p-Dimethyldibenzyl : p-p-Dimethylstilben
(Schmp. 82 °) (Schmp. 177 °).

Man sieht daraus, dass die Verbindungen, die mit den entsprechenden gesättigten Körpern zusammen krystallisieren, alle höher als diese schmelzen, und ebenfalls höher als ihre Raumisomeren. Ebenso sind sie auch weniger löslich und beständiger gegen chemische Reagentien.

Man kann also folgern, dass die bevorzugte Konfiguration der Körper mit einfacher Bindung eine grosse Aehnlichkeit mit der Konfiguration der stabileren Raumisomeren ihrer entsprechenden Aethylenverbindung zeigt. Ueber Verbindungen mit Acetylenbindung liegt nur eine krystallographische Messung von Boeris [1]) vor, nach welcher Tolan, $C_6H_5—C{=}C—C_6H_5$, isomorph ist mit Stilben und Dibenzyl.

Wenn zwei Substanzen miteinander feste Lösungen bilden, so können dies auch ihre Hydrierungsprodukte.

Thatsächlich bilden Mischkrystalle:

mit Benzol : Pyrrolin, Piperidin;
„ Naphtalin : ar-α-Tetrahydronaphtol, Tetrahydrochinolin, Granatanin, Tropanin;
„ Phenanthren : Tetrahydrocarbazol;
„ Dibenzyl : Benzylidenanilin, Azobenzol;
„ Azobenzol : Benzylanilin.

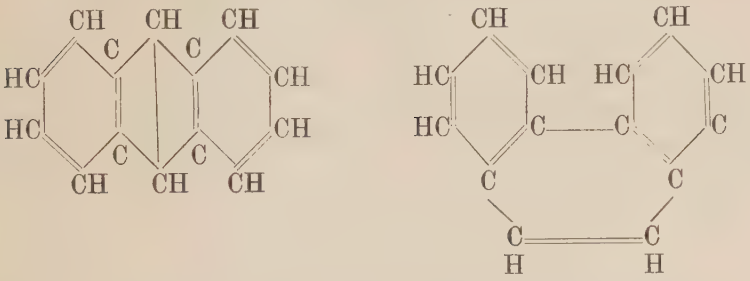
Auch bei den organischen Körpern findet man Bildungen fester Lösungen zwischen Stoffen, deren Konstitutionsbeziehungen sich nicht in die angegebenen Reihen einordnen lassen.

Struktur- und Stellungsisomere bilden gewöhnlich keine Mischkrystalle. Doch gibt es Ausnahmen, von welchen wir folgende anführen:

---

[1]) Rendic. Accad. Lincei 1900, **1**, 382.

Anthracen und Phenanthren nach Garelli[1])



aktives o-Nitrophtalsäureamylester und
o-Nitrophtalsäureisoamylester nach Marckwald und Mc Kenzie[2]).

5. Schlussfolgerungen und Anwendungen.

Aus dem bisher ausgeführten wollen wir nun Schlussfolgerungen und Anwendungen möglichst allgemeiner Natur ableiten.

Eine solche, die vom Verf. zuerst erkannt wurde[3]), kann so ausgedrückt werden: Die Aehnlichkeit der Krystallform zweier Körper und ihre Neigung, miteinander feste Lösungen zu bilden, ist um so grösser, je kleiner die isomorphogene Gruppe im Verhältnis zur Gesamtmasse des Moleküls ist, oder mit anderen Worten, je grösser jener Teil ist, der allen Stoffen gemeinschaftlich bleibt. Es erscheint dies schon von vornherein wahrscheinlich und wird durch die gefundenen Daten gut bestätigt. Es handelt sich natürlich nicht um eine mathematische Proportionalität, sondern nur um einige gewisse Regelmässigkeiten. Dies geht aus schon angeführten Beispielen des speziellen Teiles hervor.

Während Natriumverbindungen mit den anderen Alkalisalzen nicht isomorph sind, findet man dies bei einigen Natriumdoppelsalzen von sehr grossem Molekulargewicht, wie z. B. bei den Alaunen.

$MgSO_4 . 7H_2O$, $ZnSO_4 . 7H_2O$, $NiSO_4 . 7H_2O$ einerseits und $FeSO_4 . 7H_2O$, $CoSO_4 . 7H_2O$ andererseits sind untereinander nur isodimorph und bilden Mischkrystalle innerhalb beschränkter Grenzen, dagegen sind alle ihre Alkalidoppelsalze (mit $6H_2O$ im Molekül) isomorph und unbeschränkt mischbar.

[1]) Gazz. chim. ital. l. c.
[2]) Berichte **34**, 479, 485.
[3]) Gazz. chim. ital. 1900, **2**, 140.

Berücksichtigen wir die folgenden Verbindungen

$$C_2H_4Br_2,\ C_2H_4BrCl,\ C_2H_4Cl_2,\ C_2H_4J_2,$$

so wissen wir, dass die erste eine grössere Neigung hat, mit der zweiten feste Lösungen zu bilden, in welcher nur ein Atom Br ersetzt ist, als mit den beiden letzten, wo beide Brom durch andere Halogene substituiert sind.

Dagegen ist diese Reihe streng isomorph

$$C_6H_4Br_2,\ C_6H_4BrCl,\ C_6H_4Cl_2.$$

Thatsächlich ist entsprechend unserer Regel der hier beständige Teil C_6H_4 grösser als der obige C_2H_4.

Aehnliche Verhältnisse treten bei aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Hydroxylderivaten auf. Zwischen Benzol und Phenol besteht keine Aehnlichkeit der Krystallform und sie bilden feste Lösungen nur in beschränktem Masse, Naphtalin und die Naphtole dagegen sind ganz isomorph.

Wir haben von Benzol und Furan gehört, dass sie in kaum merkbarem Masse feste Lösungen bilden, dass aber Naphtalin und Cumaron, noch deutlicher Phenanthren und Diphenylenoxyd dies wohl thun. Der Teil der Moleküle, welcher in den drei Gruppenpaaren konstant bleibt, ist

$$C_4H_4,\ C_8H_6,\ C_{12}H_8.$$

Ein Fall, der noch lehrreicher und typischer ist, indem man numerische Verhältnisse anführen kann, ist der folgende: Es ist bekannt, dass jeder Körper der Pyrrol- und Indenreihe mit den Analogen der Benzolreihe zusammenkrystallisiert, falls sie in letzteren gelöst werden. In der folgenden Tabelle [1]) (s. p. 465) werden die Werte von $\frac{a_f}{a_{fl}}$ wiedergegeben, die man in verschiedenen Fällen gefunden hat.

Man sieht, der Verteilungscoëfficient wächst scharf proportional beim Uebergang von ein- zu zwei- und von zwei- zu dreikernigen Körpern.

Von solchen numerischen Regelmässigkeiten werden vermutlich weitere aufzufinden sein, wenn andere Körperreihen ebenso gründlich studiert sein werden.

Eine weitere Schlussfolgerung ist die, dass zu den bestimmenden Ursachen des Isomorphismus der chemische Charakter der Körper

[1]) Gazz. chim. ital. 1900, **2**, 146.

Benzolreihe Lösungsmittel	Indenreihe Gelöste Stoffe	$\alpha = \frac{a_f}{a^{fl}}$		Pyrrolreihe Gelöste Stoffe	$\beta = \frac{a_f}{a_{fl}}$	
Benzol $C_4H_4=C_2H_2$	Cyclopentadïen $C_4H_4=CH_2$	$\alpha_1 = 0{,}20$	$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 1{,}45$	Pyrrol $C_4H_4=NH$	$\beta_1 = 0{,}32$	$\frac{\beta_2}{\beta_1} = 1{,}44$
Naphtalin $C_8H_6=C_2H_2$	Inden $C_8H_6=CH_2$	$\alpha_2 = 0{,}29$	$\frac{\alpha_3}{\alpha_2} = 3{,}63$	Indol $C_8H_6=NH$	$\beta_2 = 0{,}46$	$\frac{\beta_3}{\beta_2} = 3{,}67$
Phenanthren $C_{12}H_8=C_2H_2$	Fluoren $C_{12}H_8=CH_2$	$\alpha_3 = 1{,}15$		Carbazol $C_{12}H_8=NH$	$\beta_3 = 1{,}69$	

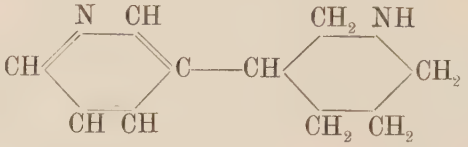
nicht gehört, wohl aber vorzüglich ihr molekularer Bau. Dies tritt in besonderer Weise für organische Körper hervor. Während beispielsweise Homologe, also Verbindungen desselben Charakters im allgemeinen nicht isomorph sind, ist dies für Körper verschiedener Natur der Fall, wenn nur eine genügende Aehnlichkeit in der Konfiguration besteht. Aromatische Kohlenwasserstoffe können mit Phenolen Mischkrystalle bilden (Benzol mit Phenol, Naphtalin mit Naphtol etc.), mit Alkaloiden (Benzol mit Piperidin), mit Azoderivate (Stilben mit Azobenzol) u. s. w.

Die Isomorphie kann als Beitrag zur Konstitutionsbestimmung der Stoffe eine sehr wichtige Anwendung finden. In der That wenn festgestellt ist, dass zwei Körper eine gleiche Krystallform haben oder zusammen krystallisieren, so kann man mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sie eine identische oder sehr ähnliche Konstitution haben.

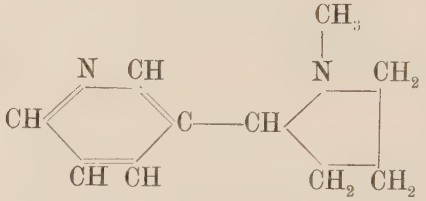
Ist neben dem ersten, bekannten Körper die Natur des zweiten vollständig unbekannt, was jedoch in der Praxis kaum vorkommt, so bekommt man auf diesem Wege natürlich auch keinen Einblick. Wenn aber die chemische Untersuchung noch die Wahl zwischen einigen wenigen Formen lässt, dann kann die Kenntnis der Isomorphie ein wertvoller Beitrag zur Entscheidung sein.

Es ist bekannt, welche grosse Rolle der Isomorphismus bei der Feststellung der Atomgewichte gespielt hat. Hingegen wurde bisher wenig beobachtet, dass diese Methode bei Ermittelung der Konstitution organischer Körper gute Dienste leisten kann.

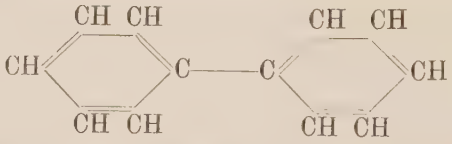
Die älteren Untersuchungen z. B. liessen noch unsicher, ob dem Nikotin die Formel eines Hexahydrodipyridyl



oder eines Pyridyl-n-Methylpyrrolidin



zukommt. War das erstere der Fall, dann folgte aus den schon damals erkannten Regelmässigkeiten, das Nikotin mit Diphenyl



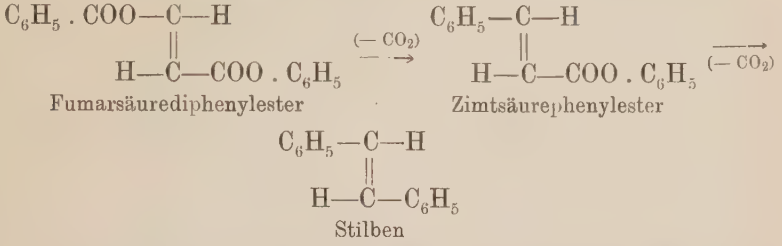
isomorph sein dürfte. Aus Versuchen von Garelli[1]) folgte jedoch, dass dies nicht der Fall ist; es erscheint somit die zweite Annahme als wahrscheinlich, was auch auf chemischem Wege von Pinner[2]), Fritz Blau[3]) und A. Pictet abgeleitet wurde.

Aus der Thatsache, dass Tropanin und Granatanin feste Lösungen mit Naphtalin bilden, zog Garelli den Schluss, dass dieselben einfache zweikernige Stoffe ohne Zweigketten sind, was Willstätter, Ciamician, Silber und Piccinini thatsächlich auch auf chemischem Wege fanden.

Diese Erscheinungen geben des weiteren auch Auskunft über Fragen der Stereochemie. Der Dimethylester der Bernsteinsäure krystallisiert mit jenem der Fumarsäure (und nicht mit dem der Maleinsäure), Phenylpropionsäure desgleichen mit Zimtsäure (und nicht Allozimtsäure), Dibenzyl mit Stilben. Demnach können wir mit grösster Wahrscheinlichkeit für Zimtsäure und Stilben die fumaroïde

[1]) Gazz. chim. ital. 1893, **2**, 367; 1894, **2**, 262.
[2]) Berichte **27**, 1053.
[3]) Berichte **26**, Ref. 193.

Konfiguration annehmen, was mit folgenden Umwandlungen (von Anschütz) im besten Einklang steht:



Fumarsäurediphenylester — Zimtsäurephenylester — Stilben

Auch Azobenzol und Benzylidenanilin sind mit Dibenzyl und Stilben isomorph, und weil auch hier Stereoisomere möglich sind wie bei Oximen und Diazoverbindungen, so können wir ihnen die Antiform zuschreiben:

Wir wollen schliesslich betonen, dass in dieser Anwendung die Resultate der kryoskopischen Methoden sicherer und entscheidender sind als die der Krystallmessungen. Diese geben wohl im positiven Falle ein Ergebnis von grösster Wahrscheinlichkeit, findet man aber, dass die Körper nicht gleichgestaltet sind, so ist dadurch natürlich noch nicht ausgeschlossen, dass sie noch isodimorph sein können und doch zusammenkrystallisieren.

Ausser den bisher erwähnten Anwendungen zur Feststellung der Konstitution und Konfiguration organischer Substanzen gibt es noch ein Gebiet, auf welchem die organisch arbeitenden Forscher die Lehre der festen Lösungen nicht unbeachtet lassen dürfen.

Der gebräuchlichste und bequemste Weg, die bei Reaktionen erhaltenen Stoffe zu reinigen und zu identifizieren, besteht nämlich im Umkrystallisieren und Bestimmen des Schmelzpunktes. Je höher dieser gefunden wird, um so reiner hält man den Körper, und natürlich in den meisten Fällen auch mit Recht. Wenn aber zwischen dem Stammkörper und dem Reaktionsprodukt oder zwischen diesem und seinen Nebenprodukten solche Konstitutionsähnlichkeiten bestehen, die ein Mitkrystallisieren herbeiführen, so liegen die Verhältnisse ganz anders.

Zunächst ist hier die Trennung der beiden Substanzen durch Krystallisation höchst erschwert und in einigen Fällen sogar unmöglich; es ist aber auch die Höhe des Schmelzpunktes kein Kryterium

mehr für die Reinheit des Produktes. In der That, wenn die isomorphe Verunreinigung bei höherer Temperatur schmilzt als der Körper selbst, so kann auch die Mischung höher schmelzen als das reine Produkt.

Ein chemischer Vorgang, bei welchem dies sehr oft vorkommen dürfte, ist die Reduktion ungesättigter Verbindungen. Wir haben bereits gesehen, dass jeder aromatische Körper mit seinen Hydroderivaten zusammenkrystallisieren kann, dass auch die gesättigten Stoffe mit offener Kette isomorph sind mit der stabileren Form der ihnen entsprechenden Aethylenverbindungen. Einige spezielle Beispiele möchte ich hier anführen.

Wenn bei der Reduktion des Karbazols zu Tetrahydrokarbazol die Reaktion nicht vollständig zu Ende geführt wurde, so ist das Produkt nicht mehr durch Krystallisation vom unreduzierten Karbazol zu befreien [1]).

Ein besonders charakteristisches und lehrreiches Beispiel bieten die Erscheinungen, die A. Piccinini [2]) beobachtete. Durch Abbau der Granatwurzelalkaloïde erhielt er eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4$ (Schmp. 228°), also mit zwei doppelten Bindungen. Die endgiltige Feststellung der Konstitution obengenannter Alkaloïde hing jetzt von der Frage ab, ob jene Säure eine normale oder eine verzweigte Kette besass. Im ersteren Falle musste die Säure durch Reduktion die normale Korksäure (Schmp. 140°) liefern. Das erhaltene Produkt schmolz aber bei 160° und so wäre wohl fast jeder Chemiker der Meinung gewesen, dass nicht Korksäure vorliegt. Jedoch fiel der Schmelzpunkt durch fünf Krystallisationen bis auf 125° und stieg dann durch drei weitere wieder auf 140°, so dass also der vorliegende Stoff sich wirklich als Korksäure erwies.

Einen ganz identischen Verlauf der Schmelzpunktskurve haben wir auf p. 434 theoretisch erörtert und thatsächlich unter anderem bei Gemischen von Bernstein- und Fumarsäuredimethylester auch gefunden. Ich will endlich noch erwähnen, was neuerdings Krämer betont hat: es ist kaum möglich, Fluoren von Diphenylenoxyd durch Krystallisation zu trennen. Nach obigen Erörterungen kann man sofort die Ursache dessen angeben, die in der Fähigkeit der beiden gleichgestalteten Ringkörper liegt, Mischkrystalle zu bilden. Auch hier schmilzt die unreine Verbindung höher als reines Fluoren.

[1]) Privatmitteilung von Dr. G. Plancher.

[2]) Gazz. chim. ital. 1899, **2**, 111—114 und mündliche Mitteilung.

UNIVERSITY OF MAINE
3 7550 01337747 9

Y0-AUA-543